# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 30 SEPTEMBRE 1935.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON LECORNU.


---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Sur les éléments linéaires hydrauliques et la résistance des corps immergés en régime permanent ou transitoire.* Note [1] de MM. **Charles Camichel**, **Léopold Escande**, **Étienne Crausse** et **Jean Baubiac**.

Nous avons signalé [2] l'existence d'éléments linéaires hydrauliques dans les mouvements des liquides à l'intérieur des systèmes en charge; nous avons montré que ces éléments dépendent uniquement des dimensions du système considéré lorsque la viscosité n'a pas d'influence sur l'écoulement (mouvements irrotationnels ou régime des ouvrages courts).

La Note actuelle a pour objet l'exposé des résultats obtenus dans la suite de nos recherches à ce sujet.

Nous avons étudié, au moyen d'un dispositif analogue à celui de la machine d'Atwood, la chute dans l'eau de corps semblables, en faisant varier au cours des expériences soit les dimensions des corps, soit l'effort moteur. La cinématographie ou un système de contacts électriques permet de connaître la loi du mouvement, loi représentée par une courbe d'allure parabolique, pendant le régime transitoire et par une partie rectiligne faisant suite à la précédente, pendant le régime permanent.

En régime permanent, la résistance à l'avancement du corps, égale à

---

[1] Séance du 16 juillet 1934.

[2] *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 466 et 602; 199, 1934, p. 1555.

l'effort moteur, est donc connue immédiatement; en régime transitoire, cette résistance peut être évaluée, puisqu'on possède tous les éléments nécessaires au calcul des termes d'inertie.

Nous avons constaté que, pour un corps tombant dans l'eau à partir du repos, dans une direction parallèle à son axe, la distance L, parcourue par le corps depuis la position initiale jusqu'à la position à partir de laquelle le régime permanent de la vitesse est établi, est constante et indépendante de la vitesse atteinte, ce qui confirme la notion d'élément linéaire hydraulique. Pour un corps semblable au premier dans le rapport λ la distance

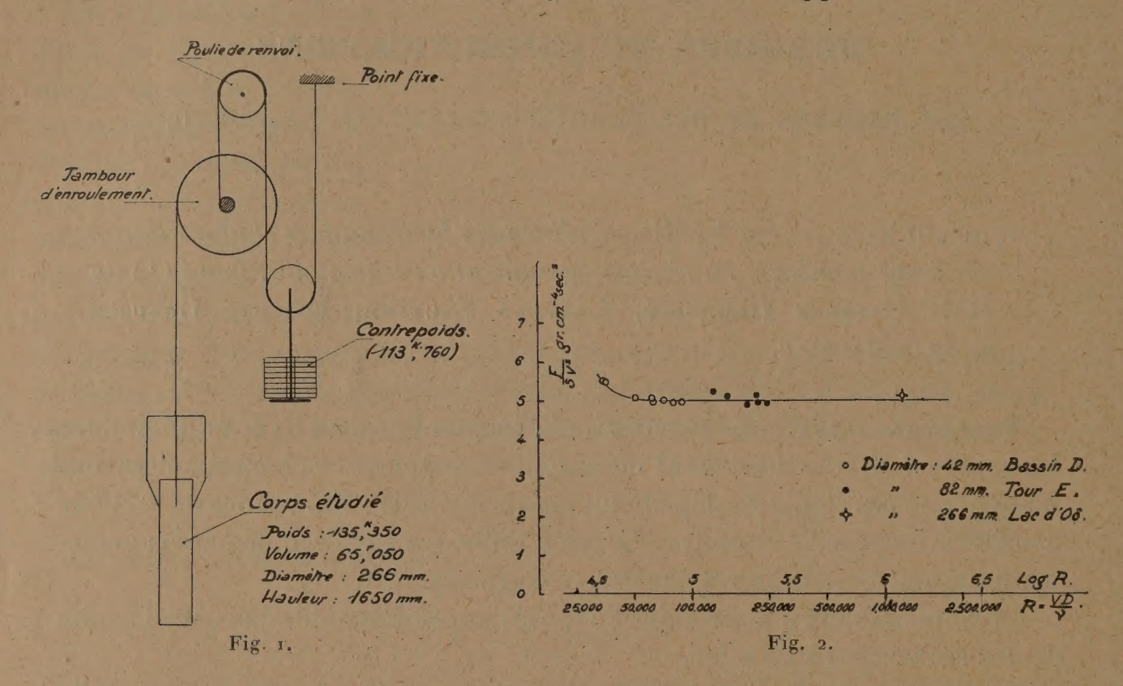



Fig. 1.

Fig. 2.

parcourue en régime transitoire est proportionnelle à λ. Ces résultats ont été vérifiés pour des nombres de Reynolds variant de 36000 à 1250000 : les corps étaient constitués par des cylindres droits à base circulaire munis à l'aval d'un empennage; ils tombaient dans de l'eau contenue soit dans un bassin de 6m de profondeur, soit dans une tour de 30m de profondeur, soit enfin, pour des corps de dimensions plus importantes, dans le lac d'Oô (80m de profondeur). Dans ce dernier cas nous employions un radeau d'expérience construit par la Compagnie d'Électricité Industrielle de Luchon-Marignac sur lequel était monté un dispositif d'expérience représenté schématiquement sur la figure 1 ; le tableau suivant résume quelques-uns des résultats obtenus :

| Diamètre du corps. | $\lambda$. | Vitesse limite de chute (cm/sec). | Élément linéaire hydraulique L. | $\frac{L}{\lambda}$. | Réservoir utilisé. |
|---|---|---|---|---|---|
| 42mm...... | 0,513 | 85,5 | 308cm | 600cm | Bassin D. (Hauteur : 6m; superficie : 50m²) |
| | | 123,1 | 315 | 615 | |
| | | 151,0 | 297 | 580 | |
| | | 195,5 | 297 | 580 | |
| 82...... | 1 | 73,6 | 610 | 610 | Tour E. (Hauteur : 30m; superficie : 7m²) |
| | | 132,0 | 600 | 600 | |
| | | 161,5 | 620 | 620 | |
| | | 216,0 | 620 | 620 | |
| | | 299,0 | 600 | 600 | |
| 266...... | 3,24 | 470,1 | 1900 | 585 | Lac d'Oô. (Profondeur : 80m). |
| | | 468,0 | 2000 | 561 | |
| | | 469,5 | 1900 | 585 | |

Au point de vue des résistances en régime permanent F, la courbe de la figure 2 donne des valeurs de $\frac{F}{SV^2}$ (S section droite du cylindre, V vitesse atteinte en régime permanent) en fonction du nombre de Reynolds. Cette courbe devient sensiblement horizontale au-dessus d'un nombre de Reynolds déterminé (seuil caractéristique de l'ouvrage court). On remarque que l'expérience faite au nombre de Reynolds le plus faible correspond à un point situé légèrement en deçà du seuil; donc, dans ce cas, la constance de l'élément linéaire hydraulique se maintient même lorsque la viscosité commence à intervenir en régime permanent.

La notion d'élément linéaire est donc vérifiée dans un champ étendu par les expériences précédentes qui comportent également un procédé commode et précis pour la détermination des résistances en régime permanent et transitoire.

M. **Émile Mathias** fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé : *La Foudre et sa forme globulaire. Exposé critique.*

## NOMINATIONS.

M. Ch. Achard représentera l'Académie, avec M. T. Levi-Cività, précédemment désigné, à l'inauguration des *nouveaux bâtiments de l'Université de Rome*, le cinquième jour des calendes de novembre 1935.

## CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Les instruments pour l'observation des hauteurs égales en Astronomie* (*Méthode de Gauss généralisée*), par Mme E. Chandon et A. Gougenheim.

2° *Matières en suspension dans les eaux des fleuves et sphères dans les liquides. Étude expérimentale de leur mouvement*, par M.-M. Ghali.

3° *Nel Cinquantenario della* Società Edison (1884-1934).

4° *Séries de Fourier et Classes quasi-analytiques de fonctions*, par S. Mandelbrojt. (Transmis par M. Émile Borel.)

ÉLASTICITÉ. — *Contribution au problème d'équilibre d'élasticité d'un solide indéfini limité par un plan.* Note [1] de M. **Raymond Mindlin**, présentée par M. Caquot.

Les tensions causées par des forces ayant leur point d'application à l'intérieur d'un solide homogène, limité par une surface plane mais indéfini d'un côté de ce plan, peuvent être exprimées au moyen de fonctions biharmoniques. (B. Galerkin, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1047; H. M. Westergaard, *Bulletin of the American Mathematical Society*, 1935.)

Le solide est limité par le plan $z = 0$, la direction positive de l'axe $z$ étant à l'intérieur de ce corps. Si une force P agit au point $(0, 0, +c)$ et a la

(1) Séance du 16 septembre 1935.

direction de l'axe positif $z$, la fonction harmonique est alors

$$\Phi_3 = \frac{P}{8\pi(1-\mu)} \Big\{ R_1 + [8\mu(1-\mu)-1]R_2 + 4(1-2\mu)[(1-\mu)z - \mu c]\log(R_2+z+c) - \frac{2cz}{R_2} \Big\},$$

où $\mu$ est le coefficient de Poisson,

$$R_1^2 = x^2 + y^2 + (z-c)^2 \quad \text{et} \quad R_2^2 = x^2 + y^2 + (z+c)^2.$$

Si la force est dirigée selon la direction positive de l'axe $x$, on a deux fonctions

$$\Phi_1 = \frac{P}{8\pi(1-\mu)} \Big\{ R_1 + R_2 - \frac{2c^2}{R_2} - 4(1-\mu)(1-2\mu)[R_2 - (z+c)\log(R_2+z+c)] \Big\},$$

$$\Phi_3 = \frac{P}{8\pi(1-\mu)} \Big\{ \frac{2cx}{R_2} + 2(1-2\mu)x\log(R_2+z+c) \Big\}.$$

A l'aide de ces trois fonctions, les tensions causées par des forces quelconques à l'intérieur d'un corps limité par un plan, mais indéfini d'un côté de ce plan, peuvent être calculées au moyen des formules données par M. Galerkin.

Les solutions données permettent de résoudre, pour le solide considéré ici, le cas de deux forces égales et directement opposées dont les points d'application sont voisins et beaucoup d'autres cas particuliers comme dans le problème du solide indéfini.

ÉLASTICITÉ APPLIQUÉE. — *Sur le flambage des plaques minces cylindriques.* Note de MM. **Bernard Laffaille** et **Florin Vasilesco**, présentée par M. Henri Villat.

On sait l'importance que présente l'étude du flambage des plaques minces cylindriques pour les constructions aéronautiques, en particulier et les applications industrielles en général. Il existe un certain nombre de telles recherches [1]. Une étude de M. Redshaw [2] est le point de départ des recherches résumées ici et dont la nécessité nous a été imposée par les

---

[1] Voir par exemple *Luftfahrt-forschung*, Bd. 11, n° 8, 1935, p. 219. Oldenbourg, München-Berlin.

[2] *Aeronautical Research Committee.* Reports and memoranda n° 1565, 1934, published by H. M. Stationery Office.

résultats expérimentaux que nous avons contrôlés. Le problème est le suivant : une plaque cylindrique, d'ouverture $\Phi$ et de rayon $r$, de hauteur $l$ et d'épaisseur $2h$, est soumise à une pression $p$ dans la direction des génératrices, exercée par deux plateaux compresseurs. Les deux génératrices extrêmes subissent une compression simple et la plaque est le siège de déformations élastiques. Il s'agit de trouver la charge critique, c'est-à-dire la plus petite pression $p$ pour laquelle il peut y avoir équilibre élastique de la plaque déformée. La méthode de Rayleigh-Ritz consiste à assigner *a priori* une forme de déplacement $(u, v, w)$ dépendant de constantes arbitraires, à déterminer ces constantes par la condition que l'énergie totale V des forces intérieures et extérieures est minimum ou maximum.

Le déplacement considéré par M. Redshaw est le suivant :

$$u = \mathrm{A}\sin\frac{\pi\theta}{\Phi}\sin\frac{\mathrm{K}x}{r},\qquad v=0,\qquad w=\mathrm{C}\sin\frac{\pi\theta}{\Phi}\cos\frac{\mathrm{K}x}{r}\qquad \text{où}\quad \frac{\mathrm{K}l}{r}=n\pi,$$

$x$, $r$ et $\theta$ étant les coordonnées cylindriques d'un point de la surface moyenne de la plaque et $u$, $w$ et $v$ leurs accroissements après déformation. On peut adresser de graves critiques à ce déplacement : on voit que $u=0$ pour $x=0$ et $x=l$, ce qui est contraire à l'existence même du flambage; il est vrai qu'alors V est une forme quadratique homogène en A et C dont il suffit d'annuler le déterminant pour un extremum de V avec A et C différents de zéro. Cette condition donne la pression. Une autre critique est la suivante : on peut, à la rigueur, assigner une forme à $w$ à la suite de l'examen des résultats expérimentaux, mais il semble tout à fait risqué de fixer la forme de $u$.

Dans les recherches que nous résumons ici, nous sommes partis, pour une première étude, avec le déplacement général suivant :

$$u=\mathrm{F}(\theta, x),\qquad v=0\qquad \text{et}\qquad w=\mathrm{C}\sin\frac{a\pi\theta}{\Phi}\sin\frac{q\pi x}{l}$$

$a$ et $q$ étant des entiers positifs et $\mathrm{F}(\theta, x)$ une fonction à déterminer en même temps que $a$ et $q$. Nous sommes ainsi conduits à un problème du calcul des variations que nous avons pu résoudre. On se rend compte que $\mathrm{F}(\theta, x)$ doit être de la forme

$$\mathrm{F}(\theta, x)=\frac{1}{2}\sum_{s=1} a^0_{2s-1}\cos(2s-1)\frac{\pi x}{l}+\sum_{n=1}\Bigg[\cos n\frac{2\pi\theta}{\Phi}\sum_{s=1} a^n_{2s-1}\cos(2s-1)\frac{\pi x}{l} + \sin n\frac{2\pi\theta}{\Phi}\sum_{s=1} b^n_{2s-1}\cos(2s-1)\frac{\pi x}{l}\Bigg],$$

car on doit avoir

$$u(\theta, 0) = -u(\theta, l) = \text{const.}$$

L'énergie totale est alors

$$\frac{4}{\Phi l r E' h} V = \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \Bigg[ \frac{1}{2} \sum_1 (2s-1)^2 (a^0_{2s-1})^2 + \sum_n \sum_s (2s-1)^2 [(a^n_{2s-1})^2 + (b^n_{2s-1})^2]$$
$$+ \frac{1-\sigma}{2r^2}\left(\frac{2\pi}{\Phi}\right)^2 \sum_s \sum_n n^2 [(a^n_{2s-1})^2 + (b^n_{2s-1})^2] + \frac{2\sigma}{r} CR + \frac{8p}{lE'} \sum_1 a^0_{2s-1}$$
$$+ C^2 \left(\frac{q\pi}{l}\right)^2 \Bigg[ \frac{l^2}{r^2 q^2 \pi^2} + \frac{h^2}{3} \Bigg\{ \frac{q^2\pi^2}{l^2} + \frac{l^2}{q^2\pi^2 r^4} \left[1 - \left(\frac{a\pi}{\Phi}\right)^2\right]^2$$
$$- \frac{2\sigma}{r^2} + \frac{2}{r^2}\left(\frac{a\pi}{\Phi}\right)^2 \Bigg\} - \frac{p}{E'} \Bigg],$$

où $E' = R/1 - \sigma^2$ et R égal à

$$-\frac{2}{l} q \left[ \frac{a^0_q}{a} - 2a \sum_n \frac{a^n_q}{4n^2 - a^2} \right]$$

ou à zéro, pour $a$ impair et $q$ impair ou pair, à $-\pi / l.q b^{a/2}_q$ pour $a$ pair et $q$ impair ou pair.

Pour que V soit minimum avec $C \neq 0$ et $F(\theta, x) \neq 0$ on doit avoir *q pair*,

$$F(\theta, x) = -\frac{4pl}{\pi^2 E'} \sum_{s=1} \frac{\cos(2s-1)\frac{\pi x}{l}}{(2s-1)^2},$$

et le coefficient de $C^2$ nul, ce qui donne $p$ dont le minimum est la charge critique. Ce minimum a lieu pour $a = 1$ et $q$ égal au nombre pair le plus voisin de

$$\frac{l\sqrt[4]{3}}{\pi\sqrt{rh}} \sqrt[4]{1 + \frac{h^2}{3r^2}\left(1 - \frac{\pi^2}{\Phi^2}\right)^2}.$$

Application aux plaques en tôle d'acier laminé : $E = 2.10^{10}$ kg/mm².

| $2h$. | $r$. | Φ. | $l$. | σ. | Trouvé. $q$. | Trouvé. $p$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0m,003 | 1m,8 | π/2 | 1 | 0,3 | 8 | 21,2 kg/mm² |
| 0m,002 | 1m | 154° = 2,7 | 1 | 0,3 | 14 | 25,4 » |
| – | – | – | 0,5 | – | 6 | 25,95 » |

Ces valeurs de $p$ sont légèrement supérieures à celles obtenues par les essais expérimentaux, ce qui est normal, étant donné les imperfections inhérentes au matériel utilisé et à l'expérience.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la dissymétrie des courbes de lumière des variables à éclipses attribuable à un retard de marée.* Note de M. **John Ellsworth**, présentée par M. Ernest Esclangon.

1. On assimile un système double à éclipses à deux ellipsoïdes de révolution rapprochés dont la période de rotation est égale à la période de révolution. De plus on admet souvent que les directions des deux grands axes sont confondues. Abstraction faite du phénomène des éclipses, la rotation des étoiles cause une variation sinusoïdale de l'éclat du système. Elle explique la plus grande partie des variations continues observées en dehors des éclipses, le reste étant dû à l'effet de phase où de réflexion.

Dans certains cas cependant on a été conduit, pour représenter les variations extérieures aux éclipses, à admettre que les deux grands axes des ellipsoïdes faisaient entre eux un angle $\alpha$, hypothèse que l'existence probable de phénomènes de frottement, produisant un retard de marée rend mécaniquement vraisemblable. Nous allons montrer que la courbe de lumière peut alors être dissymétrique pendant les éclipses, la croissance d'éclat qui suit le minimum principal étant plus rapide que la décroissance qui le précède.

2. Un cas frappant est celui de *TV Cassiopeiæ*, d'après les observations de Mc Diarmid faites en 1914 [1] et les nôtres au nombre de 157, faites en 1932-1934 avec un photomètre à œil de chat. La période étant $P = 1,816609$ jour, la durée de la décroissance d'éclat serait $0^j,19$, et la durée de la croissance $0^j,14$ seulement. Pour étudier la courbe de lumière en dehors des éclipses, nous avons tenu compte du fait que le minimum secondaire n'est pas équidistant des deux minima principaux qui l'encadrent. Ainsi l'orbite doit être elliptique. Une discussion dont les détails paraîtront dans un autre Recueil nous fait adopter l'excentricité $\theta = 0,075$ et la longitude du périastre $\omega = 180°$ (époque 1932-1934) pour la composante brillante. En appliquant la méthode utilisée par Dugan pour *U Cephei* [2], nous trouvons comme retard de marée $\alpha = 10°44'$ et comme facteur d'ellipticité de Russell $z = 0,1400$, tenant compte de la réflexion à la manière d'Eddington [3].

---

(1) *Contributions from the Princeton University Observatory*, n° 7, 1924.
(2) *Contributions from the Princeton University Observatory*, n° 5, 1920.
(3) *Monthly Notices*, 86, 1926, p. 320-327.

Prenant comme première approximation les éléments de Mc Diarmid qui ne seront que peu modifiés, nous calculons pour l'éclipse principale une courbe théorique par la méthode de Harting (¹) modifiée et complétée pour tenir compte de l'ellipticité et du retard de marée. Ce calcul montre que : 1° *la dissymétrie relative à la phase* $\theta = 0$ qui correspond à la plus grande surface éclipsée *est pratiquement faible;* 2° abstraction faite de l'éclipse, *le minimum d'éclat correspondant au minimum de surface apparente*, dans la rotation du système, *se produit après la phase* $\theta = 0$. Par suite *le minimum d'éclat observé*, résultant de ces deux causes, *doit se produire pour la phase* $\theta = +1°,94$, c'est-à-dire $0^j,0098$ après la phase $\theta = 0$. Par rapport à ce minimum la courbe de lumière théorique est très dissymétrique et s'accorde d'une façon satisfaisante avec la courbe observée.

| | Durée de la diminution. | Durée de l'augmentation. |
|---|---|---|
| Observée | 0,19 jour | 0,14 jour |
| Calculée | 0,19 jour | 0,16 jour |

3. Dans le cas précédent le minimum de surface apparente dû à la rotation des ellipsoïdes avait lieu pendant l'éclipse même. Lorsque le retard de marée est plus grand, il peut se produire après la fin de l'éclipse. Pour *RZ Cassiopeiæ*, par exemple, nous trouvons un retard de marée $\alpha = 45°$. Dans ce cas le décalage du minimum d'éclat par rapport à la phase $\theta = 0$ ne peut pas atteindre $+0°,1$ et devient pratiquement négligeable. Pour *U Cephei*, Dugan a trouvé en 1914-17 $\alpha = 23°,7$. En 1931-34 nous trouvons $\alpha = 32°,7$ (²). A l'époque des observations de Dugan le minimum de surface apparente avait lieu avant la fin de l'éclipse et ses observations montrent une forte dissymétrie. A l'époque de nos observations, le minimum est extérieur à l'éclipse et nous obtenons une courbe théorique satisfaisante sans décaler le minimum par rapport à $\theta = 0$.

4. De ce qui précède nous concluons que, s'il y a retard de marée, deux cas peuvent se présenter :

1° *Le minimum de surface apparente a lieu pendant l'éclipse*, ce qui correspond à un retard de marée voisin de 10°; *le minimum d'éclat est fortement retardé par rapport à la plus grande surface éclipsée, d'où grande dissymétrie de la courbe.*

---

(¹) *Untersuchungen ueber den Lichtwechsel des Sternes β Persei*. München, 1889.
(²) *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 834.

2° *Le minimum de surface apparente a lieu après l'éclipse*, ce qui demande un retard de marée supérieur à 30°, le retard du minimum est négligeable. *Il en résulte une dissymétrie trop faible pour être confirmée par l'observation.*

SPECTROGRAPHIE. — *Sur des cannelures au voisinage des raies spectrales dans l'ultraviolet.* Note (1) de M. **F. Duschinsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

M. Hulubei (2) décrit un système de bandes très fines au voisinage immédiat des fortes raies spectrales qu'émet un arc au mercure brûlant dans l'eau. Il cite une Note antérieure de Lord Rayleigh (3), qui, à son tour, a observé des franges semblables, plus écartées cependant les unes des autres, et il soutient que celles-ci font partie de son système, où l'écartement moyen est de 0,5 Å environ. J'ai observé à l'aide d'un spectrographe de Schmidt et Haensch, muni de deux prismes en quartz et d'un objectif téléphotographique, et dont la dispersion dans la région de la raie 2537 Å était de 3 Å/mm, des cannelures pareilles, très nombreuses, autour des raies les plus fortes, non seulement d'une lampe à mercure refroidie, mais aussi de presque toute source lumineuse donnant des raies étroites et suffisamment intenses. Elles étaient distantes de 0,18 Å en moyenne.

Pour examiner si ces franges proviennent de la source lumineuse, les environs de la raie de résonance d'une lampe à mercure brûlant dans l'eau ont été photographiés à travers un filtre à vapeur de mercure à différentes pressions. Avec un temps de pose qui, à 46°C. (équivalent à $0^{mm},009$ de pression), permet d'observer le phénomène d'une façon très prononcée, les franges disparaissent au fur et à mesure que la température du filtre augmente. A 127°C., correspondant à une pression de vapeur de $1^{mm},0$, on ne voit plus que les raies 2535 et 2537 Å, et cette dernière très sensiblement affaiblie. Une forte surexposition seulement fait réapparaître les franges les plus intenses, c'est-à-dire celles qui sont le plus près des deux raies.

L'expérience prouve donc que ces cannelures ne proviennent pas de la source lumineuse. Elles constituent vraisemblablement un phénomène

(1) Séance du 23 septembre 1934.

(2) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 154.

(3) *Nature*, **127**, 1931, p. 125.

d'interférence très compliqué, prenant naissance dans les lentilles et prismes à double réfringence du spectrographe. Comme beaucoup de phénomènes d'interférence il ne se produit qu'en lumière assez monochromatique, condition qui est réalisée pour les raies d'un arc au mercure refroidi par exemple, mais non pas pour l'arc au mercure ordinaire.

S'il existe donc des bandes réelles du même aspect au voisinage immédiat des raies envisagées elles doivent être beaucoup plus faibles que les franges parasites et ne seraient observables qu'avec les précautions nécessaires qu'impose l'existence de ce phénomène [1].

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Sur la proportionnalité des écarts au champ dans l'effet Zeeman de trois niveaux du mercure.* Note de MM. **Gaston Dupouy** et **Pierre Jacquinot**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons cherché à voir s'il existe dans des champs magnétiques de 30000 à 50000 gauss un effet analogue à celui que Kapitza a signalé [2] sur la raie 4047 de Hg dans des champs de 130000 gauss. Nous avons fait un certain nombre de clichés d'effet Zeeman des raies

$$4047 - 4358 - 5461 \quad [{}^3S_1 - {}^3P_{0,1,2}]$$

du mercure, au moyen du spectrographe à réseau concave installé à Bellevue, sous l'électroaimant de l'Académie des Sciences; nous avons mesuré pour chacun d'eux le champ magnétique et les écarts.

Les raies étaient produites dans l'entrefer au moyen du dispositif déjà utilisé à Bellevue [3] et les champs magnétiques mesurés par une méthode décrite antérieurement [4]. L'incertitude globale sur les quotients $\Delta\nu/\mathcal{H}$ peut atteindre 1/1000$^e$ en valeur relative. Des mesures faites sur ces trois raies il est possible de déduire les valeurs de $\Delta\nu/\mathcal{H}$ pour les niveaux ${}^3S_1$, ${}^3P_1$ et ${}^3P_2$ (pour ${}^3P_2$, $\Delta\nu$ est l'écart des composantes $m = +2$ et $m = -2$). Les résultats sont les suivants :

1° *pour* ${}^3P_1$ *le quotient* $\Delta\nu/H$ *est rigoureusement constant* (moins d'un demi-millième de variation entre 30000 et 50000 gauss).

---

(1) Un phénomène pareil de spectres parasites a été signalé récemment par C.-P. Snow et E. Eastwood, *Nature*, 135, 1935, p. 186.

(2) P. Kapitza et H. W. B. Skinner, *Proc. of Roy. Soc.*, A, **109**, 1925, p. 225-239.

(3) P. Jacquinot, *Comptes rendus*, **199**, 1935, p. 1603.

(4) G. Dupouy et R. Jouaust, *J. de Phys.*, 7$^e$ série, **6**, 1935, p. 123-134.

2° *pour* $^3S_1$ *et* $^3P_2$ $\Delta\nu$ *n'est pas proportionnel au champ* : $\Delta\nu/H$ augmente d'environ 8/1000 entre 30000 et 50000 gauss. Les quotients sont toujours entre eux dans un rapport constant à 1,5/1000 près pour les deux niveaux : ceux-ci semblent donc suivre une loi identique qu'il est d'ailleurs actuellement impossible de préciser.

Ainsi donc les figures de décomposition des raies 4358 et 5461 ne restent pas semblables à elles-mêmes lorsque le champ augmente. Dans le sextuplet fourni par 4358 l'écart des composantes 2-5 reste proportionnel au champ, tandis que celui des composantes 1-6 croît un peu plus vite. On voit donc que parmi les trois raies du triplet du mercure seule 4358 peut se prêter aux mesures de champ, dans les domaines encore inexplorés, par l'effet Zeeman, à condition de mesurer les composantes 2 et 5 du sextuplet.

Le fait qu'un des niveaux s'ouvre proportionnellement au champ exclut pour l'anomalie des autres l'hypothèse d'une intervention des termes d'ordre supérieur dans la précession de Larmor, termes qui d'ailleurs ne devraient devenir appréciables que dans des champs beaucoup plus élevés. Il ne s'agit pas non plus d'un effet Paschen-Back, le triplet P étant très large; quant au niveau $^3S_1$ il ne pourrait donner lieu qu'à un effet Paschen-Back d'ordre supérieur, du type signalé sur les raies jaunes de Hg, mais le niveau $^1S_1$ qui appartient à la même configuration électronique est beaucoup trop éloigné (plus de 1500 $cm^{-1}$).

Signalons encore comme conséquence accessoire de nos mesures la détermination du facteur de Landé du niveau $^3P_1$ : $g = 1,493$. Nous reviendrons plus tard sur l'interprétation de ce nombre et sa comparaison avec le nombre $g = 1,482$ donné récemment par Green et Loring [1].

RAYONS X. — *Émissions* hors diagrammes *nouvelles dans les spectres* K$\alpha$ *d'éléments compris entre* Cu (29) *et* Rh (45) *inclusivement*. Note de M. **Horia Hulubei**, transmise par M. Jean Perrin.

Siegbahn et Stenström [2] signalèrent les premiers l'existence de raies *hors diagrammes* pouvant être rattachées aux émissions K$\alpha$ des éléments légers, depuis Na (11) à Zn (30). Ces émissions nouvelles soulevaient un problème théorique important et qui, jusqu'ici, n'a pas encore reçu de solution définitive; elles ont, depuis lors, fait l'objet de nombreuses

(1) *Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 888.
(2) *Phys. Zeits.*, 17, 1916, p. 48 et 316.

recherches expérimentales. Pour les éléments légers, on a signalé l'existence d'une série de raies ($\alpha'$, $\alpha_3$, $\alpha_4$, $\alpha_5$, $\alpha_6$) situées vers les courtes longueurs d'onde par rapport à $\alpha_1$; certains de ces satellites ne sont signalés que pour quelques éléments légers, mais le groupe $\alpha_{3,4}$ a été observé jusqu'au Ge (32) [1] inclusivement; il a été dédoublé jusqu'à Ca (20) (*loc. cit.*) puis jusqu'à Mn (25) [1]. En outre Bäklin [2] a indiqué pour Si (14) que $\alpha_3$ est lui-même un doublet ($\alpha_3$, $\alpha'_3$), observation qui a été étendue des éléments Al (13) à Cl (17) [1].

Je donne ici mes résultats pour la structure de $K\alpha_{3,4}$ du cuivre et du zinc ainsi que ceux d'une recherche systématique de cette émission pour les éléments plus lourds. Mes expériences montrent que l'on peut suivre $K\alpha_{3,4}$ bien au delà de Ge (32). Je l'ai observé, jusqu'à présent, jusqu'à Rh (45) inclusivement.

Cette étude a été faite à l'aide d'un spectrographe à focalisation de $40^{cm}$ de diamètre, équipé avec un cristal de quartz (taille Curie) [3] qui donne sur cet appareil une dispersion d'à peu près 5 U.X/mm, dans le premier ordre.

Les substances ont été fixées sur une anticathode de Cu, par frottement sur sa surface rendue rugueuse. Les temps de pose n'ont jamais dépassé 2 heures, mais pour Cu et Zn, par exemple, 10 minutes suffisent pour obtenir une raie mesurable avec sa structure.

Le spectre du rhodium (45) a été obtenu, d'autre part, à l'aide d'un tube à anticathode massive et d'un grand spectrographe de $1^m,50$ de diamètre, déjà sommairement décrit [4]. Avec un cristal de quartz (taille Curie, épaisseur $1^{mm}$), le satellite est nettement mesurable, dans le premier ordre après 1 heure et demie de pose; avec un cristal de mica, dans le deuxième ordre après environ 3 heures. Pour Zr (40), les observations ont été gênées par la parution simultanée du spectre $K\beta$ du strontium, que j'avais comme impureté dans mon appareil; cependant on distingue bien la superposition à Sr $K\beta_{1,3}$ de l'émission $K\alpha_{3,4}$ du zirconium.

J'ai pu mesurer un triplet pour $K\alpha_{3,4}$ du cuivre, du zinc et de l'arsenic et un doublet pour les autres éléments jusqu'à Zr (40); mais il apparaît, sur mes clichés, que cette structure est encore plus complexe, ce que l'on s'efforce de préciser dans la suite de cette étude.

---

(1) R. Ford, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 577.
(2) *Zeits. f. Phys.*, 33, 1925, p. 547.
(3) H. Hulubei, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1530.
(4) H. Hulubei et Y. Cauchois, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 857.

Le premier, Dauvillier ([1]) indiqua la structure de doublet de Cu K $\alpha_{3.4}$; des mesures ultérieures de Richtmyer et Taylor ([2]), à l'aide d'un spectrographe à deux cristaux, confirmèrent les nombres de Dauvillier. Ces nombres se rapportent aux composantes les plus fortes du triplet que j'ai mesuré. D'autres observateurs ([3]) indiquaient, pour $\alpha_3$ et $\alpha_4$ une séparation environ deux fois plus grande que celle des composantes du triplet.

La structure que j'indique pour Zn et les émissions correspondantes de As à Rh inclusivement, n'avaient, à ma connaissance, pas encore été observées jusqu'à présent.

Tableau.

| Éléments. | λ. | $\frac{\nu}{R}$. | $\frac{\Delta\nu}{R}$ à $\alpha_2$. | $\sqrt{\frac{\Delta\nu}{R}}$. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 29 Cu........ | 1531,6 | 594,98 | 3,72 | 1,93 | $\alpha_3$ Cu métal |
| » ........ | 1530,8 | 595,29 | 4,03 | 2,01 | $\alpha'_3$ » |
| » ........ | 1529,9 | 595,64 | 4,38 | 2,09 | $\alpha_4$ » |
| 30 Zn........ | 1427,1 | 638,54 | 3,96 | 1,98 | $\alpha_3$ Zn métal |
| » ........ | 1426,4 | 638,85 | 4,27 | 2,06 | $\alpha'_3$ » |
| » ........ | 1425,6 | 639,21 | 4,63 | 2,15 | $\alpha_4$ » |
| 33 As........ | 1169,7 | 779,06 | 5,11 | 2,26 | $\alpha_3$ As élément |
| » ........ | 1169,1 | 779,46 | 5,51 | 2,35 | $\alpha'_3$ » |
| » ........ | 1168,2 | 780,06 | 6,11 | 2,47 | $\alpha_4$ » |
| 34 Se........ | 1098,5 | 829,56 | 6,01 | 2,45 | $\alpha'_3$ Se élément |
| » ........ | 1097,8 | 830,09 | 6,54 | 2,56 | $\alpha_4$ » |
| 35 Br........ | 1034,0 | 881,30 | 6,48 | 2,54 | $\alpha'_3$ KBr |
| » ........ | 1033,2 | 881,99 | 7,17 | 2,68 | $\alpha_4$ » |
| 37 Rb........ | 920,8 | 989,64 | 7,41 | 2,72 | $\alpha'_3$ RbCl |
| » ........ | 919,9 | 990,61 | 8,38 | 2,89 | $\alpha_4$ » |
| 38 Sr........ | 870,7 | 1046,59 | 8,24 | 2,87 | $\alpha'_3$ $SrCl^2$ |
| » ........ | 869,7 | 1047,80 | 9,45 | 3,07 | $\alpha_4$ » |
| 39 Y........ | 824,5 | 1105,23 | 9,05 | 3,01 | $\alpha'_3$ oxyde |
| » ........ | 823,7 | 1106,31 | 10,13 | 3,18 | $\alpha_4$ » |
| 45 Rh........ | 609,6 | 1494,86 | 16,42 | 4,05 | $\alpha_4$ Rh métal |

Les mesures faites par d'autres auteurs, pour les éléments légers avaient conduit Richtmyer ([4]) à penser que les raies α « hors diagrammes » devaient plutôt s'apparenter à $\alpha_2$ qu'à $\alpha_1$.

L'étude des graphiques se rapportant à la variation de $\Delta\nu/R$ et $\sqrt{\Delta\nu/R}$,

([1]) *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 443.
([2]) *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 1044.
([3]) Du Mond et Hoyt, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 799.
([4]) *Jour. Frank. Inst.*, 208, 1929, p. 325.

relatifs à $K\alpha_2$, avec Z, sur lesquelles j'ai porté les valeurs données pour les éléments légers par les auteurs cités, ainsi que mes valeurs, m'a conduit à adopter la désignation des raies que l'on trouve dans le tableau, et que je considère, pour le moment, comme la plus probable.

Mes nombres, pour les éléments plus lourds, ne confirment pas la variation linéaire de $\sqrt{\Delta\nu/R}$ avec Z, indiquée par Richtmyer (*loc. cit.*).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cryoscopique de l'hydratation globale des ions du bromure de sodium.* Note de M[lle] **O. Hun**, présentée par M. G. Urbain.

Dans ce travail nous avons cherché à déterminer l'hydratation globale des ions du bromure de sodium en solution, ceci en vue de compléter des recherches analogues effectuées par M. F. Bourion et ses collaborateurs [1].

Pour étudier les solutions BrNa 1 M et 0,5 M nous avons dissous dans ces milieux des quantités croissantes de résorcine allant de 1,25 M à 2 M pour BrNa 1 M, de 0,25 M à 2,5 M pour BrNa 0,5 M et déterminé les abaissements cryoscopiques de la résorcine dans ces mélanges ternaires. Les résultats expérimentaux ont permis de constater l'existence d'équilibres entre molécules de résorcine simples et triples. Admettant, ainsi qu'il a été fait dans les études précédentes, que le comportement de la résorcine n'est pas troublé par la présence du sel, nous avons déterminé $k'$, constante cryoscopique apparente du milieu, de façon que la constante d'équilibre $K_3$ ait la même valeur que dans l'eau.

La relation employée pour le calcul de $K_3$ est

$$K_3 = \frac{c^3}{c'} = \frac{3C^2(330\Delta - ak')^3}{4k'^2a^2(3ak' - 330\Delta)},$$

où, $a$ est la masse de résorcine dans 100$^g$ d'eau, $c$, $c'$ les concentrations des molécules simples et triples, C la concentration totale de résorcine évaluée en molécules simples.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau ci-après :

---

(1) F. Bourion, E. Rouyer et M[lle] O. Hun, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1015.

| Conc. | 0,250. | 0,375. | 0,500. | 0,625. | 0,750. | 0,875. | 1M. | 1,125. | 1,250. | 1,375 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | BrNa, 1M, $k' = 24,13$. | | | | | |
| Δ | 0,598 | 0,876 | 1,146 | 1,413 | 1,661 | 1,911 | 2,160 | 2,406 | 2,646 | 2,886 |
| $k_3$ | 1,780 | 2,130 | 2,488 | 2,876 | 2,939 | 3,104 | 3,282 | 3,402 | 3,453 | 3,498 |
| | | | | | BrNa, 0,5M, $k' = 21,40$. | | | | | |
| Δ | 0,520 | 0,766 | 0,996 | 1,229 | 1,450 | 1,673 | 1,891 | 2,107 | 2,321 | 2,533 |
| $k_3$ | 1,535 | 2,077 | 2,266 | 2,667 | 2,846 | 3,104 | 3,265 | 3,400 | 3,500 | 3,565 |

| Conc. | 1,500. | 1,625. | 1,750. | 1,875. | 2M. | 2,125. | 2,250. | 2,375. | 2,500. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | BrNa, 1M, $k' = 24,13$. | | | | | |
| Δ | 3,131 | 3,367 | 3,611 | 3,852 | 4,095 | – | – | – | – |
| $k_3$ | 3,580 | 3,560 | 3,594 | 3,578 | 3,558 | – | – | – | – |
| | | | | BrNa, 0,5M, $k' = 21,40$. | | | | | |
| Δ | 2,743 | 2,949 | 3,158 | 3,377 | 3,587 | 3,798 | 4,016 | 4,238 | 4,464 |
| $k_3$ | 3,591 | 3,569 | 3,551 | 3,608 | 3,565 | 3,510 | 3,490 | 3,467 | 3,449 |

On voit que, pour la solution 1M, à $k' = 24,13$ correspond une valeur moyenne de $K_3$ égale à 3,500 dans l'intervalle de concentration en résorcine s'étendant de 1M à 2M. De la valeur de $k'$ nous déduisons l'hydratation globale des ions de BrNa en solution 1M, à l'aide de la relation

$$n = \frac{k' - k}{k'} \times \frac{P}{18},$$

où $k$ désigne la constante cryoscopique de l'eau pure, P le poids d'eau contenu dans un litre de solution, $n$ le nombre de molécules d'eau fixées par une molécule de BrNa en solution 1M. Nous avons obtenu

$$n = 12,9 H^2O.$$

Pour la solution BrNa 0,5M, à $k' = 21,41$ correspond pour les concentrations en résorcine allant de 1M à 2,5M une valeur moyenne de $K_3 = 3,489$, à $k' = 21,40$ correspond $K_3 = 3,502$. On calcule par extrapolation la valeur de $k'$ pour laquelle $K_3 = 3,500$ et l'on en déduit que la molécule de BrNa en solution 0,5M fixe 15,3 molécules d'eau.

L'hydratation des ions du chlorure de sodium déterminée par la même méthode [1] a été trouvée égale à 13,2 en solution 1M et à 15,6 en solution 0,5M, valeurs légèrement supérieures à celles obtenues pour BrNa.

---

(1) F. Bourion et Mlle O. Hun, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1439.

L'hydratation de l'ion Br serait donc un peu plus faible que celle de l'ion Cl. La même remarque a déjà été faite en ce qui concerne les hydratations respectives de ClK et BrK [1].

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleur de dilution du chlorure de cadmium.* Note de Mlle **Marguerite Quintin**, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai donné [2] les résultats relatifs à l'étude de la chaîne

(1) Cd(amalgame 2 phases); $CdCl^2$, $m$/AgCl; Ag

et indiqué que, pour chaque concentration $m$, la courbe représentant les variations de la force électromotrice (f. e. m.) E en fonction de la température absolue T est constituée par deux droites de coefficients angulaires nettement différents; ce qui peut être expliqué par la superposition, dans un certain domaine de concentration et de température, à la réaction normale

(2) Cd(s. sat. de Hg) + 2AgCl(s.) = $CdCl^2$(diss. à conc. $m$) + 2Ag(s.)

d'une deuxième réaction qui serait peut-être la formation d'un sel double ou d'un ion complexe.

La chaleur $-\Delta H$ de la réaction qui se produit lorsque le courant passe est à la concentration considérée, donnée par la formule de Gibbs-Helmholtz,

$$-\Delta H = n\mathcal{F}\left(E - T\frac{\partial E}{\partial T}\right). \qquad (3)$$

Le tableau ci-dessous reproduit les valeurs calculées à partir des résultats expérimentaux pour lesquels $T > T_A$ [$T_A$ représentant l'abscisse du point de rencontre de chaque couple de droites $E = f(T)$]; ce sont ceux qui paraissent correspondre à la réaction normale (2) :

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$(mol-g pour 1000g eau) | 0,1 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,005 | 0,002 | 0,001 | 0 |
| $-\Delta H$(cal-g/mol-g) | 30710 | 31070 | 31430 | 31560 | 31610 | 31560 | 31530 | 31410 |
| $\bar{L}_2$(cal-g/mol-g) | −700 | −340 | +20 | +150 | +200 | +150 | +120 | 0 |
| $V_m$(cal-g/mol-g) | −300 | −50 | +120 | +160 | +145 | +105 | +70 | 0 |

(1) F. Bourion et E. Rouyer, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1111; F. Bourion et Mlle O. Hun, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1921.

(2) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1579.

Or la chaleur de formation de $CdCl^2$ dissous ([1]) est à partir de ses éléments, égale à 96 250$^{cal}$ par mol-g, celle de Ag Cl solide ([2]) à 29 380$^{cal}$; d'autre part, Parks et La Mer ([2]) ont déterminé la quantité de chaleur mise en jeu dans le processus : $Cd(s) \rightarrow Cd$ (*s*. sat. de Hg) soit à 25° : 5079$^{cal}$; d'après ces données, la chaleur de la réaction (2) est 31 410$^{cal}$; ce qui est en parfait accord avec les valeurs obtenues à partir des mesures de f. e. m.

La courbe représentant les variations de $-\Delta H$ en fonction de $\sqrt{6m}$ passe par un maximum pour une concentration assez faible ($m = 0{,}005$ M environ) aussi l'extrapolation à dilution infinie comporte-t-elle une part d'incertitude. Quoi qu'il en soit, la chaleur moléculaire partielle de dilution $\overline{L}_2$ est calculée par la différence

$$\overline{L}_2 = \Delta H_m - \Delta H_0,$$

et la chaleur intégrale de dilution

$$V_m = \frac{1}{m}\int_0^m \overline{L}_2\, dm$$

par intégration graphique à partir de la courbe $\overline{L}_2 = \varphi_{(m)}$. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessus.

La tangente à l'origine de la courbe de variation de $\overline{L}_2$ en fonction de $\sqrt{6m}$ a bien la pente prévue par la théorie de Debye (pour $m \rightarrow 0$, $\overline{L}_2 \rightarrow 1242\sqrt{6m}$). Mais la courbe passe par un maximum et finit par traverser l'axe des abscisses, la chaleur de dilution devenant négative pour des concentrations un peu élevées. Or, Gross ([3]), Halpern ([4]) et Bjerrum ([5]) ont montré que l'on pouvait s'attendre à trouver des chaleurs de dilution négatives dans les électrolytes pour lesquels le coefficient de température $da/dT$ du rayon ionique $a$ était positif. Et j'ai effectivement observé expérimentalement ([6]) que dans le chlorure de cadmium le rayon $a$ croît avec la température de façon très notable.

---

([1]) Thomsen, *J. prakt. Chem.*, 2$^e$ série, **11**, 1881, p. 416.
([2]) *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1934, p. 90.
([3]) P. Gross, *Ber. Akad. d. Wiss. Wien*, II b., **136**, 1927, p. 243.
([4]) P. Gross et O. Halpern, *Physik. Z.*, **26**, 1925, p. 403.
([5]) N. Bjerrum, *Trans. Farad. Soc.*, **23**, 1927, p. 145.
([6]) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1754.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Forces électromotrices dues aux confrontations de métaux dans la gélatine et importance de l'effet Volta dans les piles.* Note de M<sup>lle</sup> **Suzanne Veil**, présentée par M. Georges Urbain.

De précédentes études [1] ont mis en évidence la génération de forces électromotrices dans la gélatine du seul fait d'une hétérogénéité, provoquée en particulier par une occurence de conducteur étranger. A cause de l'inertie relativement grande du gel, les piles construites par ce procédé se rapprochent plus ou moins des piles de contact théoriques, antérieurement définies. La détermination de leur force électromotrice, fonction des individus chimiques engagés, offre l'intérêt de laisser soupçonner l'importance, dans les piles ordinaires, de l'effet Volta proprement dit. Cette détermination de force électromotrice a été présentement abordée par mesures en circuit ouvert à l'électromètre, dans le cas peu compliqué d'une confrontation de métaux dissemblables à travers gélatine, c'est-à-dire d'une chaîne ne mettant en œuvre que deux sauts de potentiel interfaciaux.

Les confrontations sont commodément pratiquées dans des tubes en U, dont le fond est pourvu d'un petit index de gélatine. Les métaux, utilisés sous forme de fils, sont enlisés dans le gel de chacune des branches du tube en U, tandis que par leur autre extrémité, ils sont connectés aux paires de quadrants respectives d'un électromètre. Les expériences ont concerné l'opposition au platine de quelques métaux du commerce. Elles ont conduit à des forces électromotrices entièrement comparables à celles des piles ordinaires. Les métaux examinés se sont classés selon la séquence

$$Zn < Cd < Fe < Pb < Ni < Cu < Pt,$$

dont chaque terme joue le rôle de pôle négatif à l'égard du suivant. Pour la confrontation zinc-platine, la force électromotrice mesurée entre le zinc (pôle négatif) et le platine (pôle positif) est voisine de celle de l'élément Weston.

Comme dans toutes les expériences faisant intervenir l'effet Volta, les mesures sont perturbées par des forces électromotrices parasites, issues elles-mêmes, sinon d'actions chimiques rapides entre gel et métal, du moins de processus interfaciaux du genre de ceux signalés par Procopiu et

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1318 et 2013.

Umanschi [1] à propos du fer plongé dans l'eau. A titre d'indication, on trouvera ci-après les résultats moyens d'une série d'expériences exécutées dans des conditions aussi identiques que possible, et qui fixeront les idées sur les ordres de grandeur obtenus avec le gel et les échantillons métalliques considérés.

| Métal opposé au platine | Zinc. | Cadmium. | Fer. | Plomb. | Nickel. | Cuivre. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| F. E. M. en volts | 1,01 | 0,72 | 0,59 | 0,54 | 0,28 | 0,22 |

L'argent et l'or, confrontés au platine, fournissent des valeurs d'un ordre de grandeur trop proche de celui des erreurs expérimentales pour donner lieu à des mesures significatives. L'aluminium échappe à toute détermination, vraisemblablement à cause d'un enrobage d'oxydation, dès l'immersion du métal dans le gel.

L'ordre de grandeur des résultats numériques obtenus suggère que, dans les piles ordinaires, la considération des effets Volta ne saurait être systématiquement négligée. La conclusion conduit à la présomption de phénomènes de contact primordiaux à l'origine de toutes autres forces électromotrices, lesquelles alors ne se présenteraient que comme phénomènes nettement secondaires, en dépit de l'étendue éventuelle de leur développement.

D'un point de vue plus pratique, les essais de métaux à l'électromètre dans un milieu semi-conducteur tel que la gélatine sont susceptibles de conduire à des résultats suffisamment distincts les uns des autres pour être utilisés en vue de discriminations qualitatives, par exemple à propos de deux métaux chimiquement voisins tels que le zinc et le cadmium. La méthode offre le double avantage d'être immédiate et de respecter approximativement l'échantillon en examen. On peut encore envisager son application, sous conditions appropriées, à un examen systématique des alliages.

PHYSICOCHIMIE. — *Spectre Raman de l'anhydride azotique.* Note [2] de M. **Jean Chédin**, transmise par M. Charles Fabry.

Dans une Note précédente nous avions attribué à la présence de l'anhydride azotique $N^2O^5$ les fréquences Raman 1045 et 1398 $cm^{-1}$ qui appa-

---

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1395.

(2) Séance du 23 septembre 1935.

raissent dans les spectres des mélanges sulfonitriques concentrés et des solutions de $N^2O^5$ et de $P^2O^5$ dans l'acide nitrique absolu. Depuis, nous avons eu connaissance des travaux récents de Susz et Briner dont les conclusions sont identiques aux nôtres. En outre, signalons qu'ayant repris l'étude de ces clichés, nous avons constaté qu'une troisième fréquence faible ($1110\ cm^{-1}$) se renforce quand on dissout dans $HNO^3$ des quantités croissantes de $N^2O^5$. Il en résulte que $N^2O^5$, en solution dans $NO^3H$ ou $SO^4H^2$ ou leur mélange, serait caractérisé par les raies Raman ayant comme fréquences 1045, 1110 et $1398\ cm^{-1}$.

Nous avons pris des spectres de $N^2O^5$ en solution dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. $N^2O^5$ est redistillé dans un courant d'ozone juste avant dissolution. On opère sur un tube contenant environ $20^{cm^3}$ de liquide, placé dans un vase de Dewar refroidi vers $-5°$ pour les solutions dans $CCl^4$ et vers $-15°$ pour les solutions chloroformiques. Le triplet bleu du mercure sert à l'excitation, les radiations de plus faible longueur d'onde étant arrêtées par une solution saturée de nitrite de soude. Durée des poses : 24 et 48 heures avec une fente de $0^{mm},08$. Les solutions sont changées toutes les 8 ou 12 heures selon l'importance du jaunissement dû à la formation de $NO^2$.

Les divers spectres montrent l'existence de cinq raies n'appartenant pas aux solvants. Les mesures ci-dessous ont été faites avec une précision médiocre (excepté pour les raies 1240 et $1335\ cm^{-1}$), à cause de la présence d'un fond continu et de la faiblesse des raies.

Valeurs moyennes : 860 (f), 1033 (f), 1110 (f), 1240 (m), 1335 (aF).

La raie $1335\ cm^{-1}$ est particulièrement fine; notons que cette fréquence caractérise $N^2O^5$ en solution organique dans l'absorption infrarouge (bande d'absorption à 7,5 microns soit $1333\ cm^{-1}$).

On constate que les spectres de $N^2O^5$ en solutions organiques ($CCl^4$, $CHCl^3$) sont très différents de ceux du même corps en solutions minérales ($HNO^3$ ou sulfonitriques). On en conclut que l'anhydride azotique se trouve dans un état moléculaire différent selon qu'il est dissous dans l'un ou l'autre type de solvants.

Sans vouloir faire d'attributions définitives, observons que les fréquences $1335\ cm^{-1}$ (assez forte, fine) et $1240\ cm^{-1}$ (moyenne, large) se retrouvent dans les spectres de solutions aqueuses de nitrites métalliques. Elles caractérisent l'ion $NO^{2-}$ auquel Langseth et Walles attribuent la forme $\overset{N^-}{O\triangle O}$. Il est donc possible qu'un groupe $NO^2$ de même structure

existe dans la molécule $N^2O^5$ en solution organique. Par ailleurs les fréquences 860 et 1033 $cm^{-1}$ sont très voisines des fréquences $\omega_1$ et $\omega_2$ du groupe $NO^3$.

Des mesures de dépolarisation de raies Raman seraient nécessaires pour pousser plus avant cette analyse.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Une combinaison nouvelle du phénol et de l'aniline.* Note de M. **Pierre Laurent**, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai mesuré le pouvoir inducteur spécifique (p. i. s.) de solutions mixtes de phénol et d'aniline dans divers solvants organiques. Une solution de phénol est additionnée d'une solution équimoléculaire d'aniline; le volume total reste invariable. On prend $x$ $cm^3$ de solution d'aniline et $100-x$ $cm^3$ de solution de phénol; $x$ est porté en abscisse, et le pouvoir inducteur spécifique ($\varepsilon$) est porté en ordonnée.

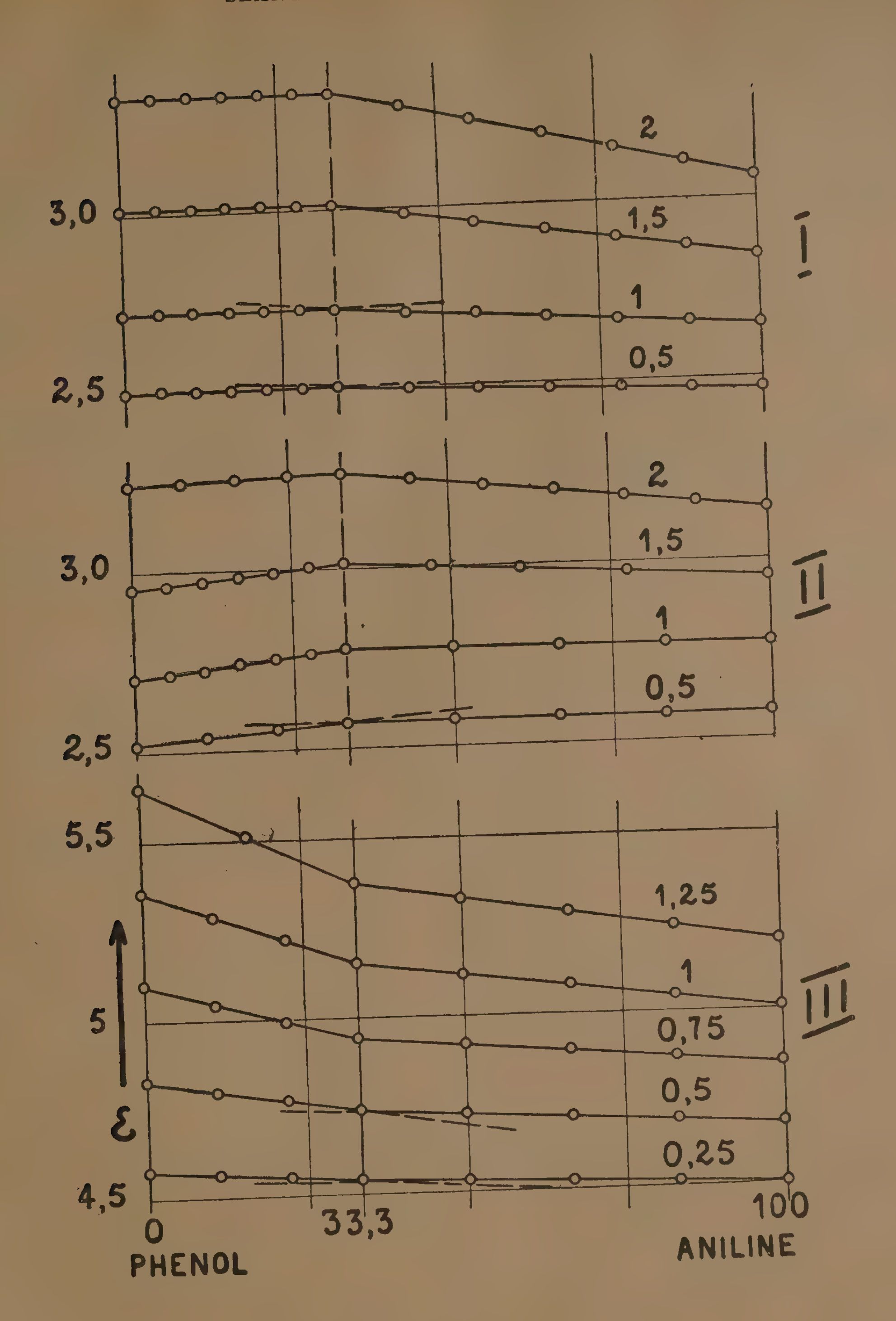
I. Avec le benzène comme solvant, le p. i. s. d'une solution de phénol ne subit tout d'abord aucune variation appréciable par addition d'aniline, puis il s'abaisse régulièrement jusqu'à l'aniline pure. Le graphique (I) est formé de deux droites dont le point anguleux s'accentue à mesure que le titre commun aux deux solutions est plus élevé, mais son abscisse reste fixe : $x=33,3$ (quatre séries de mesures; titre commun : 2 — 1,5 — 1 et 0,5 mol-g/litre).

II. Avec le tétrachlorure de carbone, le diagramme (II) est encore formé de deux droites dont le point d'intersection a pour abscisse $x=33,3$ quel que soit le titre commun aux deux solutions.

Le cyclohexane donne des diagrammes analogues à ceux obtenus avec le tétrachlorure de carbone.

III. Les solutions dans l'oxyde d'éthyle donnent des résultats s'accordant avec les précédents. Ici encore, la variation du p. i. s. est représentée par deux droites (III) dont l'intersection a une abscisse fixe, $x=33,3$. Pour toutes les concentrations considérées (1,25 — 1 — 0,75 — 0,5 et 0,25 mol-g/litre), le p. i. s. de la solution de phénol s'abaisse rapidement par addition d'aniline jusqu'au point anguleux, puis il s'abaisse lentement jusqu'à l'aniline pure.

Le p. i. s. d'une solution de phénol varie donc de façon discontinue par addition d'une solution d'aniline. Le phénomène est représenté par deux droites dont le point d'intersection a une abscisse fixe, indépendante du



2
1,5
1
0,5
3,0
2,5
I
2
1,5
1
0,5
3,0
2,5
II
5,5
1,25
1
0,75
0,5
0,25
5
ε
4,5
III
0
33,3
100
PHENOL
ANILINE

titre commun aux deux solutions que l'on mélange et de la nature du solvant. J'ai d'ailleurs obtenu un résultat identique en utilisant comme solvant du pétrole lampant raffiné (fraction distillant entre 200 et 220° sous 755mm Hg).

L'existence en solution dans le benzène, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane et l'oxyde d'éthyle, d'une combinaison renfermant 1 mol-g d'aniline pour 2 mol-g de phénol est donc caractérisée. Des mesures cryoscopiques s'accordent avec la formule ($C^6H^5NH^2$, $2C^6H^5OH$).

J'ai isolé cette combinaison sous forme de cristaux incolores en plaquettes, fondant à 29°,2, rapidement altérables à l'air avec séparation de phénol et d'aniline.

Une combinaison analogue a été signalée en 1918 [1] entre le β-naphtol et la β-naphtylamine, mais son existence a été constestée récemment [2].

La combinaison connue sous le nom de phénate d'aniline

$$(C^6H^5NH^2, C^6H^5OH)$$

n'est pas révélée en solution organique par mesure du p. i. s.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le dédoublement capillaire des goudrons.* Note [3] de M. **André Léauté**, transmise par M. Georges Charpy.

Il avait été signalé [4] que des exsudations jaunes avaient eu lieu sur des routes recouvertes de goudron, additionné de bitume ou de bitume et de filler, et il avait été recherché si ces faits, d'ailleurs exceptionnels, étaient dus à cette addition.

En étudiant l'ascension des goudrons et bitumes dans des tubes capillaires, j'ai observé qu'après un temps variable selon les essais et selon les goudrons, il s'est produit au-dessus de la colonne noire de goudron une colonne jaune clair, dont la hauteur, d'ailleurs irrégulière d'un tube à l'autre, va croissant avec le temps et peut atteindre 20 pour 100 de la hauteur totale. Sauf en de rares occasions, le phénomène ne se produit

---

(1) Kremann et Strohschneider, *Monatsh.*, 39, 1918, p. 349.

(2) Hrynakowski et Szmytowna, *Z. physik. Chem.*, A, 171, 1934, p. 234.

(3) Séance du 12 août 1935.

(4) Cf. Duriez, *Comptes rendus du Congrès de la route* (*Revue générale des routes*, juin 1934, n° 102, p. 198).

pas du tout pendant les premières heures de séjour des tubes dans l'étuve à 60°, puis s'établit assez brusquement; dans la suite, il arrive aussi que la hauteur de la zone jaune croisse par à coups, évoquant l'idée de vapeurs qui se libéreraient soudainement d'un instable état de liquéfaction.

L'un des goudrons essayés, observé dans 5 tubes capillaires ayant environ $0^{mm},52$ de diamètre, a donné, pour la hauteur de la zone jaune exprimée en millimètres :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 8 heures ............. | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 24 » ............. | 1,62 | 1,60 | 2,24 | 1,03 | 1,38 |
| 72 » ............. | 2,71 | 2,97 | 3,61 | 2,25 | 2,54 |

Mes expériences conduisent à conclure que les exsudations sont formées par une séparation capillaire que subissent certains goudrons, par eux-mêmes, en dehors de toute intervention de bitume ou de filler, et qu'elles se laissent prévoir au laboratoire par la formation, dans les capillaires, d'une phase jaune au-dessus de la colonne noire de goudron.

La formation de cette phase ne peut être attribuée à l'abandon sur la paroi du tube d'une mince couche de l'huile intergranulaire lors d'une descente provoquée par l'évaporation du goudron. Outre que l'adsorption par le verre doit s'exercer plus énergiquement sur les granules que sur l'huile intergranulaire et qu'on comprendrait mal que celle-ci, d'ailleurs plus fluide, fût retenue par préférence au cours d'une descente, j'ai constaté que le niveau supérieur de la couche jaune, lorsqu'elle se crée, dépasse souvent le niveau antérieur du goudron, et que cette ascension supplémentaire de la phase jaune se poursuit parfois longtemps.

Le phénomène qui s'est produit toujours avec un des types de goudrons expérimentés n'est apparu, avec les autres types, qu'une seule fois, tardivement et sur une faible hauteur. Il n'a jamais été observé sur les bitumes. Sur les goudrons fluxés, les goudrons-bitumes et les goudrons-fillers, il se produit ou non, selon que le goudron qui y entre est ou non, par lui-même, d'un type qui y donne lieu.

La séparation ainsi décelée, qui n'a jamais été constatée qu'en tubes capillaires, constitue un caractère distinctif nouveau des goudrons, lié à leur instabilité, et probablement en rapport étroit avec leur comportement sur la route.

CHIMIE MINÉRALE. — *Deux composés nouveaux de chlorure de titane tétravalent et d'acide chlorhydrique.* Note de MM. **André Chrétien** et **Georges Varga**, présentée par M. Georges Urbain.

Nous avons fait une étude, par analyse thermique, sur le système

$$TiCl^4 - HCl.$$

Le diagramme obtenu (*fig.* 1) comporte un liquidus formé de quatre branches; le solidus met en évidence trois arrêts d'eutexie. Le diagramme de Tammann (*fig.* 2) s'accorde avec le diagramme thermique pour montrer que les cristaux déposés sont des composés définis : HCl (branche AB du liquidus), $TiCl^4$ (ED), $TiCl^4$, 6HCl (BC), $TiCl^4$, 2HCl (CD).

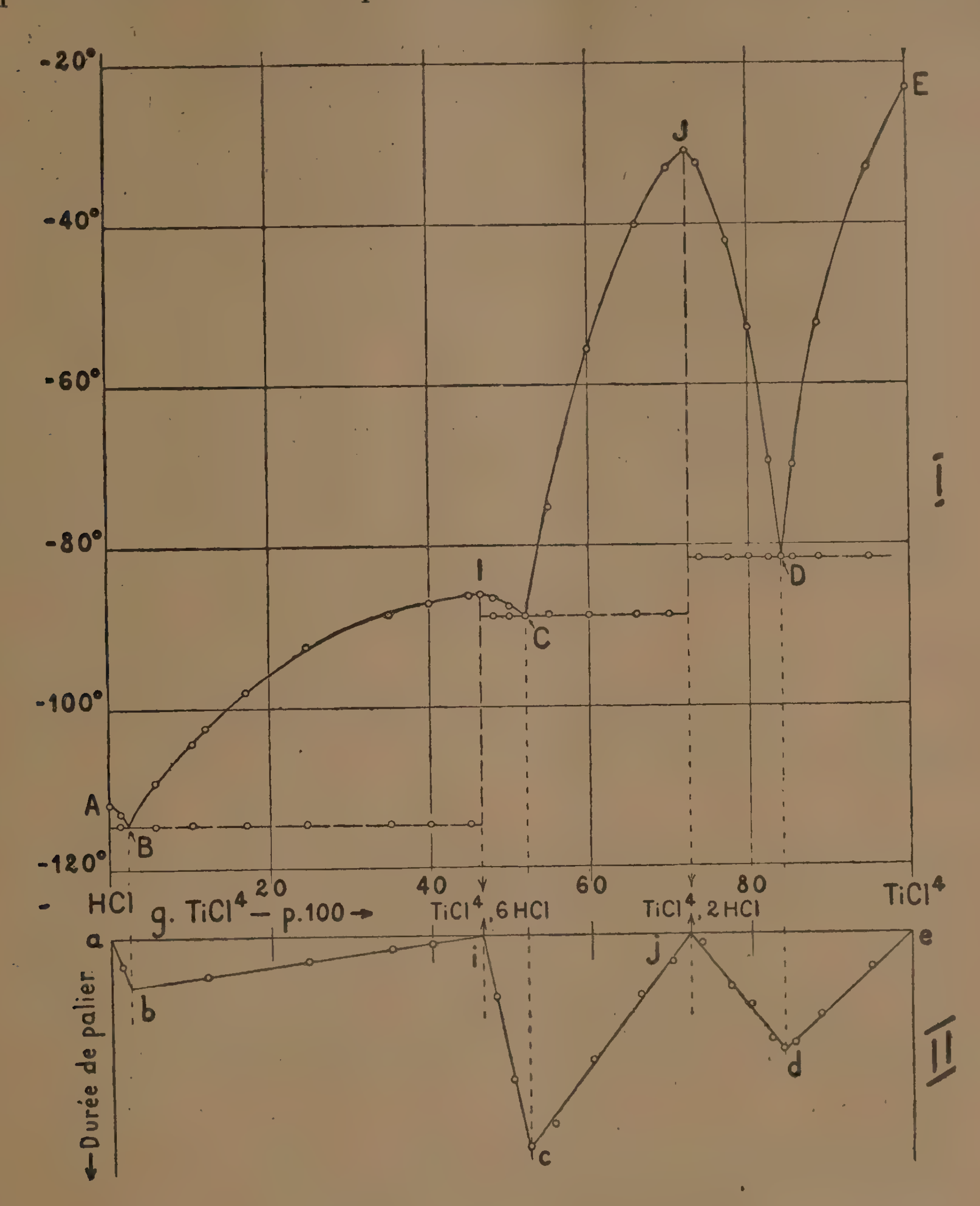
Les mélanges liquides sont tous homogènes.

Le domaine de cristallisation des constituants primaires est limité, dans l'échelle des concentrations centésimales, à 2,4 $TiCl^4$ pour l'acide chlorhydrique, et à 16 HCl pour le chlorure de titane. Par addition d'acide chlorhydrique, la température de fusion du chlorure de titane (— 23°,2) s'abaisse rapidement jusqu'à — 81°,7 (point D). La température de fusion de l'acide chlorhydrique (— 112°,0) s'abaisse seulement à — 114°,6 (point B) par addition de chlorure de titane.

Le composé $TiCl^4$,6HCl se dépose seul pour les mélanges dont la concentration en chlorure de titane s'étend de $2^g$,4 à $52^g$ pour 100. Corrélativement, la température de solidification commençante du liquide s'élève de — 114°,6 à — 86°, puis elle s'abaisse à — 88°,6; un maximum (point I) existe pour le liquide renfermant $46^g$,4 $TiCl^4$ pour 100, ce qui correspond à 1 mol-g $TiCl^4$ pour 6 mol-g HCl. Pour ce liquide, la température de solidification reste fixe (— 86°); les cristaux déposés ont la même composition que le liquide générateur. La combinaison $TiCl^4$,6HCl fond donc sans décomposition. I est un point indifférent.

Le domaine de cristallisation du composé $TiCl^4$,2HCl s'étend de 52 à $84^g$ $TiCl^4$ pour 100. Ces limites correspondent à deux températures d'eutexie voisines : — 88°,6 (point C) et — 81°,6 (point D). Entre elles, le liquidus présente un maximum aigu (point J) : température — 30°,8, composition $72^g$,3 $TiCl^4$ pour 100, soit 1 mol-g $TiCl^4$ pour 2 mol-g HCl. Par

suite, la combinaison $TiCl^4,2HCl$, comme la précédente, fond sans décomposition. J est un deuxième point indifférent.




En résumé, nous avons établi l'existence de deux composés cristallisés à fusion congruente : $TiCl^4$, $6HCl$ et $TiCl^4$, $2HCl$. Ce dernier correspond

aux « chlorotitanates »; son existence en solution aqueuse a été envisagée à différentes reprises, mais non démontrée ([1]), ([2]), ([3]). Le composé $TiCl^4$, $6HCl$ est d'un type nouveau.

La technique utilisée comporte certaines innovations; elle sera décrite ailleurs. Le gaz chlorhydrique est pesé après solidification dans un tube collecteur partiellement immergé dans de l'oxygène liquide ([4]). La masse réelle s'obtient en retranchant de la masse apparente la diminution de la poussée pendant la pesée; la correction est proportionnelle au temps avec l'appareil adopté. La précision de la pesée est de 0,07 pour 100 pour des masses pouvant varier de 0,5 à 40g. Le chlorure de titane, purifié soigneusement, est distillé à l'abri de l'humidité dans un tube mesureur gradué au 1/20e de centimètre cube.

La température est repérée par un couple convenable relié à un galvanomètre enregistreur. Un dispositif comportant un potentiomètre de précision permet de conserver une même position de zéro quel que soit l'intervalle de température considéré, et par conséquent d'utiliser toujours le maximum de sensibilité. Les températures sont ainsi déterminées avec une précision de 1/10e de degré.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation générale des N-carboxéthylcétimines* $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!\!>C=N-COOC^2H^5$. Note de M. **Joseph Hoch**, présentée par M. Marcel Delépine.

Un seul dérivé N-carboxéthylé d'une cétimine avait été, à ma connaissance, décrit jusqu'à ce jour. C'est la N-carboxéthylimine de la butyrophénone $(C^3H^7)(C^6H^5)C=N-COOC^2H^5$ obtenue par Moureu et Mignonac ([5]) en faisant agir le chlorocarbonate d'éthyle sur le complexe magnésien de l'imine de la butyrophénone $(C^3H^7)(C^6H^5)C=NMgBr$ (préparée à son tour par action du $C^3H^7MgBr$ sur le benzonitrile). Comme cette méthode ne donne que des rendements assez faibles (35 pour 100

---

([1]) Kœnig et Pfordten, *Ber. d. chem. Ges.*, 21, 1888, p. 1708.
([2]) Kowalewsky, *Z. anorg. Chem.*, 25, 1900, p. 189.
([3]) Schwarz et Meyer, *Z. anorg. Chem.*, 166, 1927, p. 193.
([4]) A. Chrétien et G. Varga, *Bull. Soc. chim.* (P. V), 2, 1935, p. 946.
([5]) *Ann. de Chim.*, 9e série, 14, 1920, p. 347.

environ) et comme par ailleurs elle n'est pas applicable dans toutes les séries (dans la série cyclanique par exemple), je me suis proposé d'en chercher une autre, plus avantageuse et plus générale. J'ai réussi à préparer ces composés, tant dans la série grasse que dans la série alicyclique et cyclanique, souvent avec d'excellents rendements, en condensant les diéthylacétals des cétones avec l'éthyluréthane, entre 100-190°, en présence d'une trace de chlorhydrate d'aniline

$$\begin{array}{l} \overset{R-CH^2}{R'}\!\!>\!C\!<\!\begin{smallmatrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{smallmatrix} + H^2N-COOC^2H^5 \\ = \overset{R-CH^2}{R'}\!\!>\!C=N-COOC^2H^5 \rightleftharpoons \overset{R-CH}{R'}\!\!\gg\!C-NH-COOC^2H^5 + 2C^2H^5OH. \end{array}$$

Le mode opératoire qui m'a donné les meilleurs résultats est le suivant : dans un ballon à distiller, muni d'une haute colonne, j'ai placé le mélange d'une molécule de diéthylacétal d'une cétone grasse, arylaliphatique ou cyclanique, d'une molécule et demi d'éthyluréthane bien sèche et de $0^{gr},2$ de chlorhydrate d'aniline, puis j'ai porté la température du mélange très doucement jusqu'à 190°. Le début de la réaction, qui semble commencer vers 105-110°, se reconnaît à l'ébullition de l'alcool formé. En continuant d'élever la température, l'alcool s'élimine au fur et à mesure de sa formation. Lorsque la température du mélange atteint 190° on arrête immédiatement le chauffage. Le résidu est ensuite fractionné dans le vide sans aucun traitement préalable. La présence du chlorhydrate d'aniline n'est pas indispensable, mais en son absence des réactions secondaires abaissent notablement les rendements.

J'ai préparé ainsi les N-carboxéthylimines : de la propione $(C^2H^5)^2:C=N.COOC^2H^5$, P. E. 105-106° sous $20^{mm}$, $R^t$, 50 pour 100 (le rendement brut est excellent, mais la séparation de l'uréthane entraîne des pertes sensibles); de la butyrone $(C^3H^7)^2:C=N.COOC^2H^5$, P. E. 122-124° sous $18^{mm}$, $R^t$, 80 pour 100; de la méthylnonylcétone $(CH^3)(C^9H^{19}):C=N.COOC^2H^5$, P. E. 170-172° sous $15^{mm}$, $R^t$, 45 p. 100; de la cyclohexanone $C^6H^{10}=N.COOC^2H^5$, P. E. 138° sous $51^{mm}$, $R^t$, 75 pour 100; de la β-méthylcyclohexanone $CH^3.C^6H^9=N.COOC^2H^5$, P. E. 144-145° sous $17^{mm}$, $R^t$, 81 pour 100 et celle de l'acétophénone $(CH^3)(C^6H^5):C=N.COOC^2H^5$, P. E. 162-163° sous $17^{mm}$, $R^t$, 50 pour 100.

Le diéthylacétal de l'acétone ne fournit, dans ces conditions, que très peu de carboxéthylimine de l'acétone, il se fait surtout de l'isopropylidène-*bis*-carbamate d'éthyle $(CH^3)^2:C=(NH.COOC^2H^5)^2$, P. E. 145-155° sous $15^{mm}$, P. F. 109°.

Les essais que j'ai faits en vue de préparer ces composés directement à partir des cétones et de l'éthyluréthane, avec ou sans catalyseurs, restèrent sans résultat.

Les N-carboxéthylcétimines ainsi obtenues sont des liquides incolores, doués dans quelques cas d'une faible odeur agréable. ClH dilué les décompose immédiatement à la température ordinaire en cétone et en uréthane. La formation de ces composés dans les conditions décrites s'accompagnent de deux réactions secondaires. La première de ces réactions conduit, par un mécanisme que je n'ai pas pu expliquer, à la cétone correspondant à l'acétal mis en œuvre. En absence de chlorhydrate d'aniline, cette réaction peut devenir la réaction principale. Le deuxième produit accessoire ne se fait qu'en petite quantité, on ne peut l'isoler aisément, à cause des résines auxquelles il se trouve mélangé à la fin de la distillation, des produits bruts de la réaction. Je n'ai étudié ces produits que dans le cas de l'action de l'action de l'uréthane sur le diéthylacétal de l'acétone ou le rendement en cette substance est le plus élevé. C'était l'isopropylidène-*bis*-carbamate d'éthyle.

Le β-éthoxycrotonate d'éthyle (formule I) se condense avec l'uréthane dans les mêmes conditions que les cétals et fournit le N-carboxéthyl-β-aminocrotonate d'éthyle (formule II), P. E. 133° sous $17^{mm}$, rendement 85 pour 100.

$$\underset{\text{(I).}}{CH^3.\underset{\displaystyle O.C^2H^5}{\underset{|}{C}}=CH.COOC^2H^5} \qquad \underset{\text{(II).}}{CH^3.\underset{\displaystyle NH.COOC^2H^5}{\underset{|}{C}}=CH.COOC^2H^5}$$

Les diéthylacétals des aldéhydes réagissent avec l'uréthane de la même façon que les aldéhydes. Ainsi le diéthylacétal de l'aldéhyde anisique $CH^3OC^6H^4.CH(OC^2H^5)^2$ donne exclusivement l'anisilidène-bis-carbamate d'éthyle $CH^3.O.C^6H^4.CH(NH.COOC^2H^5)^2$, P. F. 172° [1].

En résumé l'action de l'uréthane sur les diéthylacétals des cétones constitue une méthode générale de préparation des N-carboxéthylcétimines, dont à ma connaissance un seul terme était connu et permet d'obtenir ces substances avec d'excellents rendements.

---

(1) Bischoff, *Ber. d. chem. Ges.*, 7, 1874, p. 1080.

GÉOLOGIE. — *Le Trias supérieur de la bordure occidentale du Tran Ninh (Haut Laos).* Note de M. **Jacques Fromaget**, transmise par M. Charles Jacob.

Dans la région médiane de l'Indochine du Nord, le serrage exercé, au Trias supérieur, sur les deux flancs de l'Indosinia, par le Haut Laos à l'Ouest et par l'arc du Phou Huat à l'Est, a amené la formation d'écailles accompagnées ou non de dépressions subséquentes : golfes peu profonds ou lagunes, dont les directions furent commandées autant par le sens des poussées et par la forme du bord des continents que par l'orientation des éléments les plus figés et par suite les plus résistants de ces socles anciens. L'une des plus profondes de ces dépressions néotriasiques est traversée par la route coloniale de Phu Dien (Annam) à Luang Prabang, aux abords du km 487, dans la zone d'arêtes horizontales constituant la terminaison Ouest, érodée de la vieille pénéplaine pliocène du Tran Ninh.

Voici la coupe relevée, d'Est en Ouest, sur la route coloniale même, suivant un diamètre perpendiculaire à la direction NNE-SSW des couches :

A l'Ouest du sommet 1307, les grès blanchâtres de la base du terrain rouge du Norien moyen et supérieur, légèrement ondulés, viennent se relever sur la série versicolore argilo-gréseuse, surtout violette, nettement plus plissée, qui, à peu de distance de là, plonge brusquement de 70° à l'Ouest sous de nouveaux grès clairs, ferrugineux, semblables aux précédents, mais plus feuilletés, au-dessus desquels commence la succession fossilifère suivante :

1. Grès grossiers, micacés, ferrugineux ($0^m,25$) contenant : *Indopecten* cf. *glabra*, *Myophoria* cf. *Mansuyi*, *Myophoria* nov. sp., ? *Cardium nequam*, *Ostrea*, sp.

2. Alternance de grès violacés schisteux et de grès jaunes ($12^m$ environ), inclinés à 85° vers l'Ouest.

3. Marnes schisteuses, violettes ou brunes, avec empreintes charbonneuses (0,30) et *Myophoria Mansuyi*, *M. inter Mansuyi-napengensis*, *Burmesia lirata*.

4. Grès ferrugineux à grain assez fin et empreintes charbonneuses ($0^m,20$), avec *Myophoria* cf. *Mansuyi* et *napengensis*, *M.* sp. du groupe de *M. elegans*, *Burmesia lirata*, *Palæocardita* cf. *Mansuyi*.

5. Mince couche de limonite.

6. Grès arkoses grossiers, blancs ($50^m$).

7. Marnes schisteuses violettes (0,50) très fossilifères :

*Myophoria* cf. *Mansuyi* et *napengensis*, *Cardium nequam* (nombreux), *Hœrnesia* sp. aff. *H. filosa* et *bipartitæformis*, *Gervillia* sp., *Andontophora* sp. aff. *A. Münsteri* et *Ephippium*, ? *Astartopsis Richtofeni*.

8. Grès schisteux jaunes clairs, ferrugineux (0,20), contenant une faune un peu différente de la précédente : *Myophoria* cf. *Wöhrmanni*, *Cardium nequam* (nombreux), *Gervillia* sp. aff. *G. Lœwenighi*, G. sp. aff. *G. inflata* et *socialis*, ? *Myophoricardium lineatum*, *Hœrnesia* sp. aff. *H. filosa.*

9. Grès clairs ferrugineux (0,40).

10. Schistes bruns marneux (0,40), inclinés de 80° à l'Est et contenant : *Myophoria* cf. *Mansuyi*, *Cardium nequam* (nombreux), *Gervillia* sp. aff. *inflata* et *socialis*, *G.* sp. aff. *G. Bouei*, *Hœrnesia* sp. aff. *H. filosa.*

11. 350$^{m}$ de grès clairs ferrugineux avec au début quelques intercalations violettes marneuses à empreintes végétales souvent charbonneuses. Le pendage de cette série, d'abord très incliné à l'Est, n'est bientôt plus que de 30° dans ce sens, au point où celle-ci vient s'appuyer sur une série rouge et violette très plissée, affectée de nombreux crochons, qui, à son tour, se relève avant le km 489 sur des tufs andésitiques et des calcaires constituant un bombement, rompu au Sud, et suivi bientôt, à l'Ouest, par l'écaille de roches vertes et d'Anthracolithique gréso-schisteux du P' ou Soùng sous laquelle le Trias paraît disparaître définitivement jusqu'auprès du Mékong.

Cette coupe, qui donne pour la première fois en Indochine une succession du Norien gréso-schisteux littoral ou de mer très peu profonde, à faune de Napeng prédominante, peut, du point de vue stratigraphique, se résumer comme il suit. Au sommet se trouve le Norien fossilifère, disposé en synclinal poussé vers l'Est, passant latéralement au Terrain rouge argilo-gréseux, puis reposant et passant peut-être aussi par sa base à la série versicolore carnienne, laquelle, à son tour, vient directement s'appuyer soit sur les porphyrites ouraliennes, soit sur l'Anthracolithique calcaire ou gréso-schisteux. Quant à la succession des couches fossilifères il semble bien qu'elle soit la suivante de bas en haut :

A, horizon 1, beaucoup plus détritique que les suivants, avec grands Pectinidés (*Indopecten* cf. *glábra*), Huîtres et problématiques *Cardium nequam*, indiquant le début de la trangression et la proximité du rivage.

$B^{1-2}$, horizons 3 et 4 à *Burmesia lirata.*

$C^{1-3}$, horizons 7, 8 et 10, caractérisés tous trois par l'abondance de *Cardium nequam* et par des formes de mer un peu plus profonde que celles des couches précédentes, avec *Hœrnesia* et *Gervilia*, et correspondant au maximum de la transgression.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Un crâne d'*Homo neanderthalensis *de la grotte d'Engis* (*Liége*). Note de M. **Charles Fraipont**, présentée par M. Maurice Caullery.

Si le célèbre crâne n° 1 d'Engis, découvert par Schmerling en 1828, a fait couler beaucoup d'encre et été étudié et discuté un peu partout, il n'en est pas de même d'un autre crâne découvert à la même époque et dans la même caverne. Tout ce que l'on en a dit (¹) est la simple phrase suivante : *Un autre crâne d'un individu jeune se trouvait sur le fond de cette caverne à côté d'une dent d'Éléphant. Ce crâne était entier jusqu'au moment où je voulus le recueillir; il tomba alors en pièces que je n'ai pu réunir jusqu'à présent, mais j'ai fait représenter les os de la mâchoire supérieure* (*Pl. I, fig.* 5); *l'état des alvéoles des dents nous montre que les molaires n'avaient pas encore percé la gencive.* Schmerling reconstitua sans doute plus tard ce crâne, sans la face qui manque, car il figure dans les collections de l'Université de Liége depuis 102 ans.

Il y a quelques jours, j'examinais, avec M. Loth de Varsovie, les collections de mon service; il attira mon attention sur certains caractères primitifs du temporal de ce crâne.

Dès le lendemain, je l'examinai plus attentivement après le départ de M. Loth et je me rendis compte qu'il s'agissait d'un crâne d'*Homo neanderthalensis*, âgé de huit à neuf ans, tout à fait comparable au crâne d'enfant moustérien découvert à la Quina et décrit par le docteur Henri Martin.

Le bon état de conservation de la base du crâne montre nettement la forme et la position du trou occipital et la très faible inclinaison sur l'horizontale de l'apophyse basilaire et toute une série de caractères très primitifs des temporaux, rappelant ceux si bien étudiés par Davidson-Black sur *Sinanthropus* (*Pithecanthropus*) *pekinensis*, caractères présents sur le crâne d'enfant de la Quina, atténués chez l'adulte de la même espèce. L'orbite, la forme générale du crâne et ses courbures, le fragment de maxillaire supérieur, tous les caractères sont ceux d'*Homo neanderthalensis* jeune.

Il est intéressant de faire remarquer combien cette constatation augmente la valeur de l'œuvre de Schmerling, inventeur, en Belgique, de la paléontologie humaine, et qui recueillit un type humain moustérien bien des

---

(¹) P.-C. Schmerling, *Recherches sur les ossements fossiles découverts dans les cavernes de la province de Liége*, **1**, p. 62, Liége, 1833.

années avant même la découverte du crâne et des ossements de Neanderthal. Je compte bien publier, dans quelques semaines, l'étude et la figuration de cet important fossile, qui complète heureusement ce que nous connaissons déjà de la morphologie de cette espèce pendant l'enfance.

PHYSIOLOGIE. — *Action des rayons solaires (ultraviolets) sur la peau et accumulation de cholestérine.* Note [1] de M. **Angel H. Roffo**, transmise par M. Charles Richet.

J'ai pu démontrer en 1929 que la teneur en cholestérine des diverses régions cutanées varie dans des proportions appréciables, en rapport avec l'intensité des rayons solaires. Mes recherches nouvelles confirment cette action. Ci-après je résumerai plus de 600 déterminations réalisées chez l'homme, les animaux et *in vitro*.

I. *Chez l'homme adulte* j'ai toujours constaté une augmentation considérable de la cholestérine de la peau des régions exposées au soleil, c'est-à-dire une teneur quelquefois de 5 à 7 fois plus forte en cholestérine que dans la peau protégée. Dans la même face, on observe des différences selon le degré d'exposition au soleil de la région; ainsi, la peau du nez, qui est la partie la plus exposée, présente aussi la teneur la plus haute en cholestérine. Le contenu de cholestérine de la peau du front qui est protégée par le chapeau, est comparable à celui du ventre.

*Dans la peau du fœtus* les différences cholestériniques entre la face et le ventre sont peu accentuées, ce qui est en relation avec l'absence d'une hélio-action. On observe la même chose dans la peau de l'enfant dès les premiers jours de sa vie jusqu'à un an. Après cette époque s'accentue l'augmentation de la cholestérine de la face en rapport avec la vie en plein soleil, qui commence alors. Voici le résumé des résultats de 200 déterminations :

*Cholestérinie de la peau pour 100 de m. s. dans les régions protégées et non protégées.*

| | Adultes. | Enfants. | Fœtus. |
|---|---|---|---|
| Peau de la joue | 0,675 | 0,33 | 0,30 |
| Peau du ventre | 0,197 | 0,23 | 0,26 |
| Différence | +0,478 | +0,10 | +0,04 |

c'est-à-dire que la teneur en cholestérine de la peau de la joue de l'adulte est 3,42 fois plus forte que celle du ventre, tandis que celle de l'enfant n'est que 1,4 et celle du fœtus seulement 1,1 fois plus forte.

---

(1) Séance du 23 septembre 1935.

II. *Expérimentation.* — Les résultats ci-dessus mentionnés, qui démontrent une hypercholestérinie en relation avec l'hélio-action, m'ont conduit à chercher si ce phénomène peut être reproduit expérimentalement. Ces recherches ont été réalisées sur 600 rats blancs. J'ai entrepris les premières déterminations sur la peau épilée du dos de ces animaux, en extirpant préalablement un morceau d'un côté à titre de contrôle et faisant agir ensuite les rayons sur l'autre côté du dos pendant 10 à 30 jours. Les résultats que j'ai obtenus avec le soleil total et avec les rayons ultraviolets démontrent toujours une augmentation de la cholestérine. Voici les résultats :

*Cholestérinie de la peau du dos de rats traités avec les rayons.*

| | Rayons du soleil. | Rayons U. V. | Animaux à l'obscurité (contrôle). |
|---|---|---|---|
| Peau traitée avec rayons | 1,174 | 0,303 | 0,24 |
| Peau de contrôle | 0,601 | 0,188 | 0,30 |
| Différence absolue | + 0,573 | + 0,115 | — 0,06 |
| Différence pour 100 | +93 | +61 | —20 |

Dans tous les cas on observe une augmentation de la cholestérine après l'irradiation, tandis que chez les animaux maintenus à l'obscurité absolue, il n'y a pas d'augmentation. Au contraire, il se produit en général une diminution de la cholestérine déjà après quelques jours.

Cette expérimentation a été complétée par une autre, réalisée sur un organe dépourvu naturellement de protection, comme est l'oreille du rat blanc. Les déterminations réalisées sur plus de 200 animaux confirment les résultats antérieurs. D'abord on pratique des radiations avec le soleil total, en déterminant préalablement la cholestérinie d'une oreille et après dans l'autre, traitée avec les rayons jusqu'à 103 jours. Chez tous les animaux il y avait toujours une augmentation de la cholestérine dans cette dernière oreille (dans quelques cas 150 pour 100 d'augmentation).

A l'effet de connaître les rayons solaires les plus actifs dans la production de ce phénomène, j'ai fait agir des rayons de différente longueur d'onde. Avec le soleil total, dont la spectrométrie en U.-V. atteint 2000 u. A. et avec rayons U.-V. longs, moyens et courts, j'ai obtenu l'augmentation chlolestérinique la plus haute (+ 66 pour 100) dans l'oreille irradiée.

J'ai constaté que l'action solaire sur la cholestérine s'exerce par les rayons U.-V.; les plus actifs sont les rayons courts qui provoquent l'augmentation la plus notable. Afin de déterminer quelle est la longueur d'onde la plus active des U.-V., j'ai complété les déterminations antérieures, en employant différents filtres. J'ai observé qu'avec les filtres qui ne laissent

pas passer la lumière, mais les rayons U.-V., on obtient la teneur la plus forte en cholestérine. Plus les longueurs d'onde sont courtes, plus prononcée est l'augmentation de la cholestérine.

Les déterminations *in vitro* ont été pratiquées dans un milieu homogène colloïdal, comme le sérum et l'huile d'olive. A l'effet d'éviter toute cause d'erreur, j'ai placé la substance dans un tube en U, en couvrant une branche avec papier noir et fermant hermétiquement les deux extrémités; de cette manière on évite les erreurs provenant des différences de température, d'évaporation, de courant osmotique, etc. Dans l'huile, ainsi que dans le sérum placé dans les tubes de quartz transparents aux rayons ultraviolets, on a constaté dans la branche non protégée par le papier une augmentation de cholestérine.

Ainsi, *sous l'action des rayons solaires et particulièrement des rayons ultraviolets, il se produit un processus d'accumulation locale de la cholestérine.*

PHYSIOLOGIE. — *Anaphylaxie du point de vue de l'altitude* Note de MM. **W. Kopaczewski** et **S. Marczewski**, transmise par M. Charles Richet.

Les variations brusques de la pression atmosphérique ne sont pas sans influence sur l'organisme vivant. Déjà Paul Bert a démontré que les plantes, les mammifères et même les bactéries, soumis à l'action de l'air comprimé, accusent au-dessus de $15^{atm}$ des changements notables de leurs fonctions physiologiques; en ce qui concerne les animaux, on constate, dans ces conditions, des convulsions qui rappellent celles provoquées par l'injection de la strychnine.

Plus récemment Richet (fils), avec Garsaux et Behague, ont vu l'apparition des convulsions chez les animaux d'expériences et chez l'homme, placés dans un caisson pneumatique permettant de provoquer de brusques dépressions atmosphériques. Marczewski a étudié les modifications sanguines sous l'action de telles dépressions.

Nous nous sommes posé la question suivante : comment répondront les animaux, sensibilisés par l'injection préalable d'une substance protéique, à l'action de dépressions atmosphériques correspondant à $10000^m$ d'altitude.

Nous avons sensibilisé les cobayes par l'injection intrapéritonéale de $1^{cm^3},0$ ou intracardiaque ($0^{cm^3},5$) d'albumine d'œuf, pur exempt de globulines, en concentration de 1,0 pour 100 dans le sérum physiologique. Un

mois plus tard, on éprouve le degré de leur sensibilisation en provoquant un choc par injection intrajugulaire de $1^{cm^3}$,0 de la même solution d'albumine, mais en concentration de 5,0 pour 100; alors que, chez les animaux normaux non sensibilisés, cette injection ne provoque aucun symptôme appréciable, chez les animaux sensibilisés on constate l'apparition immédiate de démangeaisons, de la dyspnée très forte, des secousses de diaphragme, de l'abaissement de température et des convulsions, en un mot les symptômes d'un choc anaphylactique sévère.

Nous avons placé 18 cobayes sensibilisés et un lot de 9 cobayes normaux non sensibilisés dans le caisson pneumatique de l'aérodrome du Bourget, et nous les avons soumis à une dépression atmosphérique. La cadence de cette dépression a été réglée de telle sorte que toutes les minutes elle correspondait à une ascension de $1000^m$ dans l'atmosphère. Voici ce que nous avons constaté :

*Dépression atmosphérique et état des animaux sensibilisés.*

| Altitudes (en mètres). | Pression (en mm Hg). | Symptomatologie. |
|---|---|---|
| 5000........ | – | Rien d'appréciable. |
| 6000........ | 350 | Un cobaye présente des convulsions violentes, puis de la dyspnée et se couche sur le côté. |
| 7000........ | – | Tous les animaux présentent de l'inquiétude manifeste et des démangeaisons. |
| 8000........ | 260 | Successivement 5 cobayes entrent en convulsions et puis se couchent sur le côté. |
| 9000........ | – | Tous les animaux ont de la polypnée; ceux qui présentaient des convulsions restent couchés sur le côté ou sur le dos. |
| 10000........ | 190 | Tous les animaux sont en convulsions sauf ceux qui en ont déjà eu; ceux-ci tremblent, ont de la dyspnée ou restent couchés sur le flanc. |

On provoque alors une descente lente : au moment ou l'on arrive à $6000^m$ (en 3 minutes) tous les animaux se remettent lentement : le seul symptôme qui persiste est la baisse notable de la température centrale — 35°,5 à 37°,0.

Or, tandis que l'on observe chez les animaux sensibilisés cet ensemble des symptômes de choc anaphylactique typique, les animaux normaux, c'est-à-dire ceux qui n'ont point subi de sensibilisation, se sont comportés d'une façon absolument normale; leur température centrale n'a été abaissée que de 0,3°C.

Il s'ensuit donc de cette expérimentation, (répétée deux fois au

Bourget et une fois au Centre médical d'Aviation militaire de Varsovie) que les animaux sensibilisés par une matière protéique répondent par un choc à une dépression atmosphérique accentuée.

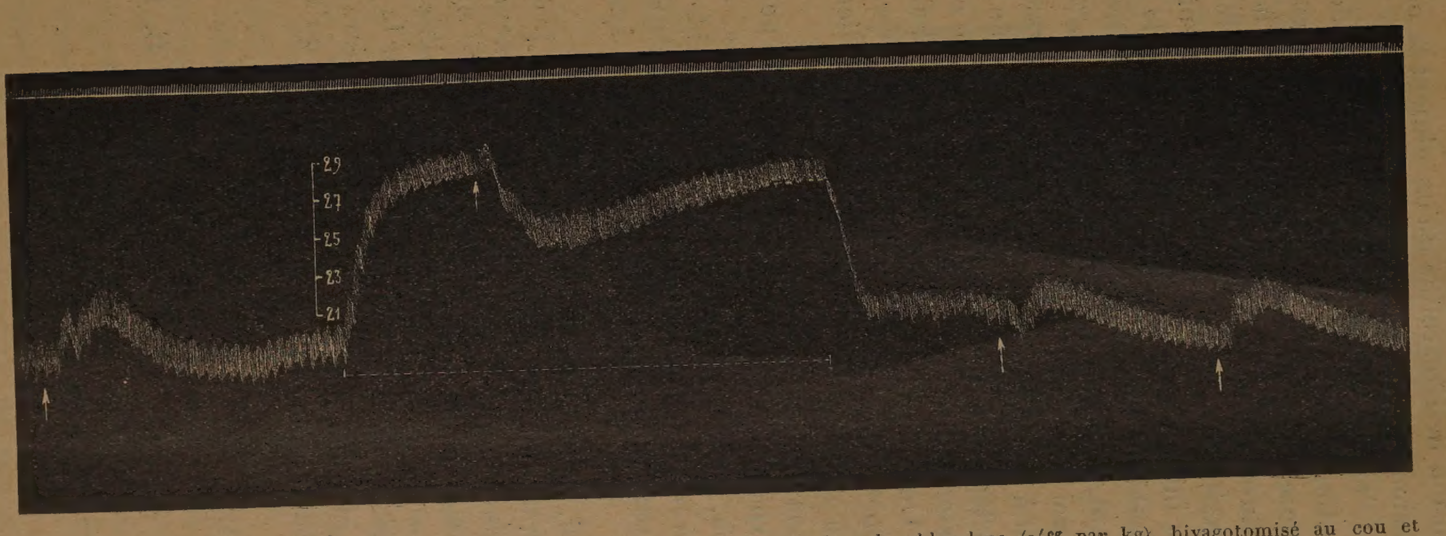
Cette conclusion comporte une indication clinique intéressante : on admet que certains états pathologiques, tels que l'asthme, l'urticaire, l'eczéma et autres, sont l'expression d'un état de sensibilisation ou, comme nous avons proposé de l'appeler en 1923, d'un état de labilisation humorale; par conséquent, les individus atteints de cette instabilité humorale pourraient très bien présenter des états de choc plus ou moins grave à la suite d'une ascension dans l'atmosphère. L'examen des aviateurs à ce point de vue semble donc s'imposer tout particulièrement : la moindre défaillance peut avoir, dans ce cas, des conséquences graves.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur l'inversion physiologique des effets hypertenseurs de l'adrénaline.* Note de M. **Raymond-Hamet**, transmise par M. Charles Richet.

On sait que certaines substances, auxquelles il faut, d'après nous, réserver le nom de sympathicolytiques vrais, ont le pouvoir de transformer en une action hypotensive les effets normalement hypertenseurs des doses moyennes d'adrénaline.

On sait aussi qu'en pinçant les deux carotides communes (ou seulement l'une d'entre elles si la circulation a été préalablement interrompue dans l'autre par mise en communication de son bout cardiaque avec le manomètre enregistreur), on provoque une forte hypertension qu'on considère généralement comme la réaction des récepteurs réflexogènes carotidiens à la diminution de la pression à laquelle ces récepteurs se trouvent ainsi soumis.

Nous nous sommes proposé de comparer les effets tenseurs produits par une même dose d'adrénaline avant, pendant et après l'hypertension provoquée par l'occlusion des carotides. Nos expériences nous ont montré qu'une dose de cette amine qui produit normalement un effet hypertenseur net mais modéré provoque, pendant la phase d'hypertension déterminée par l'occlusion des carotides, une chute manifeste et assez durable de la pression artérielle, cependant qu'après la cessation de ce pincement et conséquemment après le retour de cette pression au voisinage de son niveau initial, elle se montre de nouveau hypertensive mais moins fortement qu'au début de l'expérience. Ce n'est qu'avec la deuxième ou la troisième injection prati-




Expérience du 8 août 1935. — Chien ratier à poil ras de 8$^{kg}$,500, anesthésié par le chloralose (14$^{cg}$ par kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1$^{re}$ ligne : temps en secondes. 2$^{e}$ ligne : variations de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. A chacun des points marqués par une flèche, on a injecté, dans la saphène, 0$^{mg}$,015 d'adrénaline dissous dans 1$^{cm^3}$,5 de soluté physiologique de chlorure de sodium puis 5$^{cm^3}$ de ce même soluté. Pendant le temps correspondant à la ligne pointillée, on a pincé la carotide droite. Tracé réduit de moitié.

quée après la désocclusion de la carotide qu'on obtient la même hypertension qu'avant l'occlusion de cette artère.

C'est ainsi que, dans l'expérience dont le tracé est reproduit ici, on a constaté qu'après l'injection de $0^{mg},015$ d'adrénaline à un chien de $8^{kg},500$, anesthésié par le chloralose, bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle, la pression carotidienne s'élevait de 201 à $220^{mm}$ de Hg, redescendait à $205^{mm}$, remontait à $219^{mm}$, s'abaissait à $196^{mm}$ et enfin revenait finalement à son niveau initial. Après que, par pincement de la carotide droite, la pression artérielle eut été portée de 204 à $303^{mm}$, l'adrénaline, à la même dose qu'auparavant, n'éleva plus cette pression que de 303 à $307^{mm}$ de Hg, aussitôt après quoi elle la fit baisser à $260^{mm}$, puis la ramena lentement et progressivement à $276^{mm}$. Après que la désocclusion de la carotide eut ramené la pression artérielle à $212^{mm}$ de Hg, l'injection de cette même dose d'adrénaline fit passer ladite pression de 212 à $215^{mm}$, puis à $198^{mm}$, à $208^{mm}$ et enfin à $191^{mm}$. Une nouvelle injection d'adrénaline, pratiquée un peu après et encore à la même dose, amena la pression carotidienne de 191 à $209^{mm}$ de Hg, à $203^{mm}$, à $213^{mm}$, puis à $188^{mm}$.

Ajoutons que, dans certains cas, l'adrénaline, devenue hypotensive au cours de la phase d'hypertension artificiellement provoquée, a produit, avant la baisse de pression, une assez forte, mais très peu durable ascension de celle-ci. C'est ce qu'on observe souvent d'ailleurs quand l'adrénaline a été rendue hypotensive par administration à l'animal d'un sympathicolytique vrai.

Ajoutons encore que si, pendant la phase d'hypertension produite par l'occlusion de la carotide, on injecte une dose d'adrénaline beaucoup plus forte que celle qui s'est alors montrée hypotensive, on obtient une hausse marquée de la pression carotidienne, hausse beaucoup plus faible toutefois que celle que cette dose forte provoquait après le pincement de la carotide.

De ces constatations, de nombreuses conclusions peuvent être déduites tant au point de vue de la pharmacologie et de la physiologie qu'à celui de la pathologie et de la thérapeutique humaines.

La séance est levée à $15^{h}25^{m}$.

E. P.